

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-044565

(43)Date of publication of application : 15.02.2000

---

(51)Int.Cl.

C07D487/22

G03G 5/06

// A61K 31/40

---

(21)Application number : 10-216585

(71)Applicant : KAWAMURA INST OF CHEM  
RES

(22)Date of filing : 31.07.1998

(72)Inventor : KIN JINKA  
BOKU SHIYOUSHI

---

(54) PORPHYRIN DERIVATIVE HAVING IDOMETHYL SUBSTITUENT AND  
AMPHIPHATIC STAR-SHAPED OXAZOLINE POLYMER HAVING PORPHYRIN AT  
CENTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject new compound consisting of a porphyrin derivative having specific iodomethyl groups and useful for photocatalysts on photosyntheses, therapeutic agents for cancer agents on ray dynamic therapies, ray dynamic cancer diagnostic agents, MRI contrast media, X-ray contrast media, etc.

SOLUTION: A compound of the formula [(n) is 1 or 2; M is two hydrogen atoms or a transition metal; the dotted line is not a bond or is a coordination bond, for example, tetra(p-iodomethylphenyl)porphyrin. The compound of the formula is obtained by mixing a benzaldehyde having an iodomethyl group with pyrrole in a molar ratio of 1:1 in a polar solvent such as chloroform, adding a small amount of boron trifluoride-diethyl ether at room temperature to the mixture liquid, stirring the mixture at room temperature, simultaneously adding a small amount of triethylamine and chloranil, thermally refluxing the mixture, cooling the reaction mixture down to room temperature after the finish of the reaction, distilling away the solvent at reduced pressures to concentrate the reaction mixture, adding methylene chloride to the concentrated solution, filtering, recovering the solid contents, and

subsequently recrystallizing the solid contents.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision  
of rejection]

[Kind of final disposal of application other  
than the examiner's decision of rejection  
or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] General formula (I)

[Formula 1]

(n expresses 1 or 2 among a formula, M expresses two hydrogen atoms or transition metals, and a dotted line expresses a no linkage, when M is a hydrogen atom, and when M is transition metals, it expresses coordinate bond.) The iodine methyl group

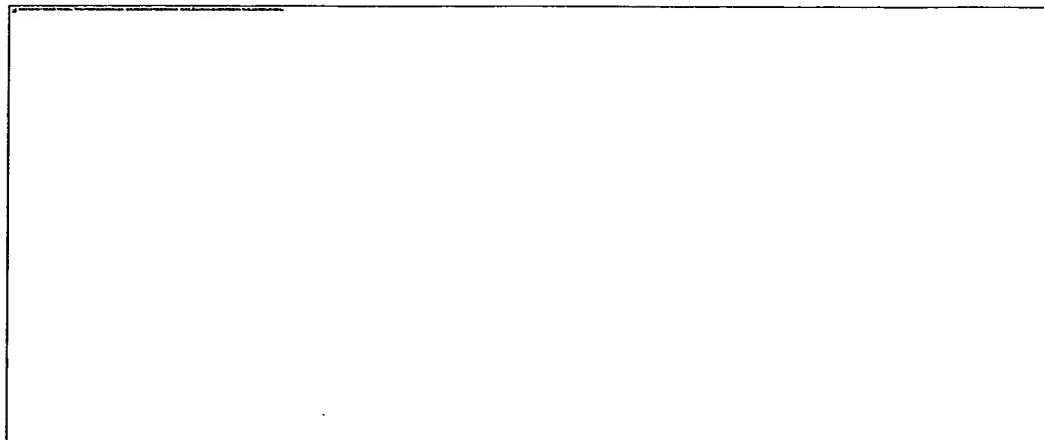
is combined with either like o- of a phenyl ring, m-, and p-. Porphyrin derivative which has the iodine methyl group characterized by what is expressed.

[Claim 2] The porphyrin derivative which has the iodine methyl group according to claim 1 which n is 1 and the iodine methyl group has combined with p-location of a phenyl ring in the derivative expressed with a general formula (I).

[Claim 3] The porphyrin derivative which has the iodine methyl group according to claim 1 which n is 2 and the iodine methyl group has combined with two m-locations of a phenyl ring in the derivative expressed with a general formula (I).

[Claim 4] General formula (II)

[Formula 2]



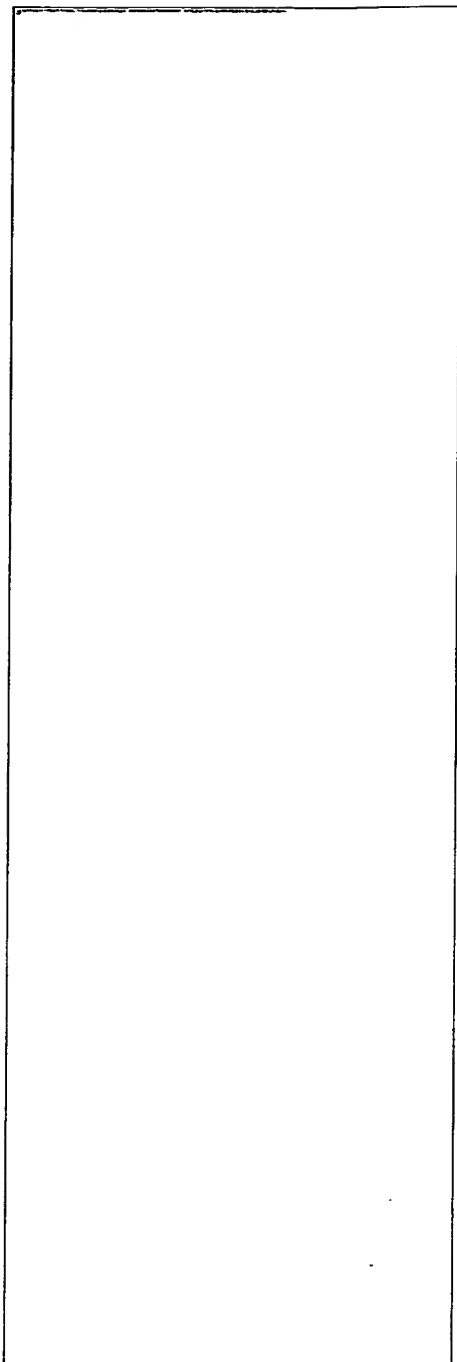
(R expresses alkyl or an allyl group among a formula, and p is the integer of the range of 3-500, and expresses the number average degree of polymerization of a poly oxazoline arm.) M expresses two hydrogen atoms or transition metals, and a dotted line expresses a no linkage, when M is a hydrogen atom, and when M is transition metals, it expresses coordinate bond. n expresses 1 or 2. n poly oxazoline arms are combined with either like o- of a phenyl ring, m-, and p-. Amphiphilic star type oxazoline polymer based on [ which is characterized by what is expressed ] porphyrins.

[Claim 5] It is an amphiphilic star type oxazoline polymer based on [ which n is 1 in the polymer expressed with a general formula (II), and the poly oxazoline arm has combined at least with p- of a phenyl ring / according to claim 4 ] porphyrins.

[Claim 6] It is an amphiphilic star type oxazoline polymer based on [ which n is 2 in the polymer expressed with a general formula (II), and the poly oxazoline arm has combined at least with two m- of a phenyl ring / according to claim 4 / eight ] porphyrins.

[Claim 7] General formula (III)

[Formula 3]



(Although R1 and R2 express an alkyl group or an allyl group in independent respectively among a formula, p and q are the integers of the range of 5–250 in independent respectively and the number average degree of polymerization of a poly oxazoline segment is expressed, the sum is in the range of 10–500.) M is two hydrogen atoms or transition metals, and a dotted line expresses a no linkage, when M is a hydrogen atom, and when M is transition metals, it expresses coordinate bond.

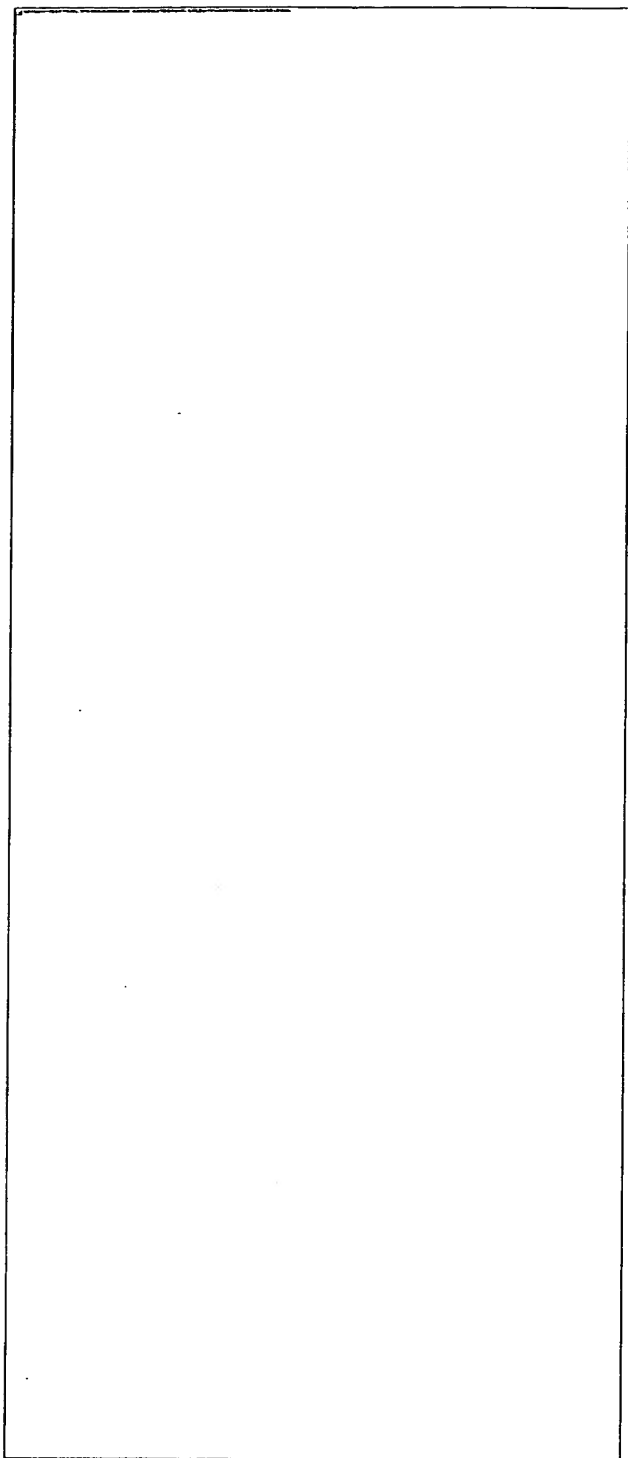
n expresses 1 or 2. n oxazoline block-copolymer arms are combined with either like o- of a phenyl ring, m-, and p-. Amphiphilic star type oxazoline polymer based on [ which is characterized by what is expressed ] porphyrins.

[Claim 8] it sets to the polymer expressed with a general formula (III) -- the amphiphilic star type oxazoline polymer based on [ which n is 1 and the poly oxazoline block-copolymer arm has combined at least with p- of a phenyl ring / according to claim 7 ] porphyrins.

[Claim 9] it sets to the polymer expressed with a general formula (III) -- the amphiphilic star type oxazoline polymer based on [ which n is 2 and the poly oxazoline block-copolymer arm has combined at least with two m- of a phenyl ring / according to claim 7 ] porphyrins.

[Claim 10] General formula (IV)

[Formula 4]



(R1 and R2 are an alkyl group or an allyl group in independent respectively among a formula, and X is a numeric value to 0.1–0.9, and p is the integer of the range of 3–500, and expresses the number average degree of polymerization of the arm of an oxazoline copolymer.) M expresses two hydrogen atoms or transition metals, and a

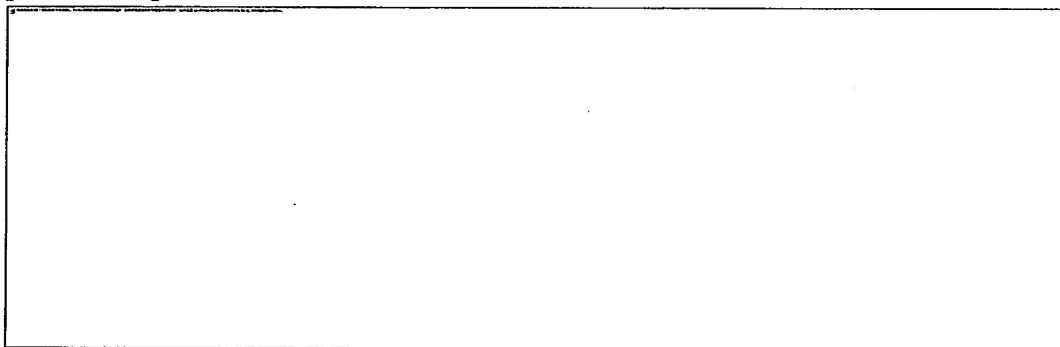
dotted line expresses a no linkage, when M is a hydrogen atom, and when M is transition metals, it expresses coordinate bond. n expresses the integer of 1-3. n poly oxazoline copolymer arms are combined with either like o- of a phenyl ring, m-, and p-. Amphiphilic star type oxazoline polymer based on [ which is characterized by what is expressed ] porphyrins.

[Claim 11] The amphiphilic star type oxazoline polymer based on [ which n is 1 and the poly oxazoline copolymer arm has combined at least with p- of a phenyl ring in the polymer expressed with a general formula (IV) / according to claim 10 ] porphyrins.

[Claim 12] The amphiphilic star type oxazoline polymer based on [ which n is 2 and the poly oxazoline copolymer arm has combined at least with two m- of a phenyl ring in the polymer expressed with a general formula (IV) / according to claim 10 ] porphyrins.

[Claim 13] General formula (V)

[Formula 5]



(Among a formula, p is the integer of the range of 3-500, and expresses the number average degree of polymerization of the arm of polyethyleneimine.) n expresses 1 or 2. n arms of polyethyleneimine are combined with either like o- of a phenyl ring, m-, and p-. Star type ethyleneimine polymer which is a derivative from the poly oxazoline based on [ which is characterized by what is expressed ] porphyrins.

[Claim 14] The star type ethyleneimine polymer which n is 1 in the polymer expressed with a general formula (V), and is a derivative from the poly oxazoline based on [ which the polyethyleneimine arm has combined at least with p- of a phenyl ring / according to claim 13 ] porphyrins.

[Claim 15] The star type ethyleneimine polymer which n is 2 in the polymer expressed with a general formula (V), and is a derivative from the poly oxazoline based on [ which the polyethyleneimine arm has combined at least with two m- of a phenyl ring / according to claim 13 ] porphyrins.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the star type macromolecule centering on the activity and porphyrin as the porphyrins which have an iodine methyl group, and those polymerization initiators. The porphyrins of this invention have for example, a useful porphyrin metal complex as the catalyst in oxidation reaction of an alkane/alkene, the photocatalyst in photosynthesis, the cancer treatment agent in a beam-of-light dynamics therapy (PDT), a beam-of-light dynamics cancer diagnostic drug, an MRI contrast medium, an X-ray contrast medium, the material for optical recording in photochemical hole burning (PHB), and an ingredient that constitutes the component in light / electron device field.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is known that the porphyrin which one porphyrin molecule isolated like CHITOKUROMI P-450 in a nature in the three-dimensional structure of one protein molecule whose molecular weight is about 40,000 shows an oxidation catalyst function. On the other hand, the special pair of a porphyrin is accepted also in the reaction center of the photosynthesis bacteria in a nature into the protein of tens of thousands of molecular weight, and it is known that these porphyrins have contributed to the photosynthetic reaction.

[0003] In order to make the catalyst function and an optical function discover in the case of a low-molecular porphyrin which began to be solved out of the big protein molecule, to introduce various substituents around a porphyrin frame is tried. for example, "a journal OBU American chemical society (J.Am.Chem.Soc.)" -- introducing a bulky substituent into the 2659th volume [ 109th ] page (1987), in order to prevent a low-molecular porphyrin flat-surface comrade's meeting in the catalyst field is indicated. moreover, "journal OBU organic chemistry (J.Org.Chem.)" -- in various application in the medicine field, in order to make a porphyrin solubilize underwater, introducing many hydrophilic substituents (hydroxy \*\* sugar, a cation, and anion) around a porphyrin frame is indicated by the 7462nd volume [ 59th ] page (1994). Furthermore, in the record ingredient field, introducing into a low-molecular porphyrin the substituent in which a macromolecule matrix and interaction are possible is known by JP,2-45,A for carrying out single molecular dispersion of the low-molecular porphyrin into a transparent macromolecule matrix.

[0004] It is known that a meeting in a porphyrin molecule comrade's solution or a solid-state will bar the catalyst / optical functional manifestation of a porphyrin. For example, in the beam-of-light therapy of the cancer in the medicine field, not leading to solution of the problem that a porphyrin becomes the easiest to meet by the aquosity medium, only by introducing a hydrophilic substituent around a porphyrin frame is known. Moreover, in the optical hole vanning record ingredient field, it is the molecular design of a low-molecular porphyrin, and selection of a macromolecule



matrix, and it is hard to solve lowering of the compatibility of both components, and that a porphyrin condenses in a transparent macromolecule matrix poses a problem. That is, a meeting of a porphyrin molecule was not able to be effectively prevented only by introducing a low-molecular substituent around a porphyrin frame.

[0005] as the approach of making the function in the monad level of a porphyrin discovering — “ANGEWANDE HEMI (Angewandte Chemie) International EJISHON (Int.Ed.)” — the method of making a low-molecular porphyrin incorporate in a micell or an amphiphilic polymer solution is indicated by the 1131st volume [ 37th ] page (1998) or “Chemical Communications (Chem.Comm.)” 2277th page (1997)”, respectively. Moreover, the method of combining a porphyrin with a macromolecule side chain is indicated by “macro leakage-at-bulb KYURUSU (Macromolecules)” volume [ 29th ] 6505th page (1996).” However, by these approaches, in order that the interaction between porphyrin residue might be dependent on the class of medium, there was a trouble that the medium used for preventing it had to be limited to a specific medium.

[0006] In order to isolate the monad of a porphyrin thoroughly, the branched polymer based on [ which combined several macromolecule chains around the monad porphyrin ] porphyrins is known. for example, “journal OBU chemical Society (J. Chem.Soc.) Chemical Communications (Chem.Comm.)” — the manufacture approach of the star type macromolecule based on porphyrins of making an aluminum porphyrin complex into a polymerization initiator, using other porphyrin derivatives as one component of a monomer at this, and carrying out the polymerization of the epoxy compound on this monomer poly FIRIN is indicated by the 391st page (1988). However, by this approach, since the aluminum porphyrin used as a polymerization initiator could not be introduced into the core of a star type macromolecule, there was a trouble that it was necessary to use a porphyrin with separate it as one component of a monomer. moreover, “journal OBU chemical Society (J. Chem.Soc.) Chemical Communications (Chem.Comm.)” — it ranks with a star type branched polymer, and the arborescence DIN DORIMA macromolecule based on porphyrins is indicated by the 1260th page (1993) as an approach of isolating a porphyrin perfectly. However, there was a trouble that composition of the DIN DORIMA porphyrin was a multistage story, and complicated isolation and a purification process were needed.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is equal to isolating the monad of a porphyrin in big cluster structure to fix to the core of a star type macromolecule the porphyrin molecule which has light / catalyst function. Thus, it is expected by isolating a porphyrin molecule that it becomes possible to make altitude discover the various functions of a porphyrin. Moreover, by selection of a circumference macromolecule arm, the solubility or compatibility (amphiphilic) in the medium of everything but a porphyrin star type macromolecule is greatly improvable, and when it is an avirulent macromolecule arm, the activity as the application to the medical

care of a porphyrin, for example, the beam-of-light therapy agent of cancer, especially a beam-of-light therapy agent of skin carcinoma can be expected. The star type giant molecule based on porphyrins also brings new possibility to the oxidation catalyst and photocatalyst with which a porphyrin is concerned, a beam-of-light therapy agent, material for optical recording, and a multilayer device ingredient.

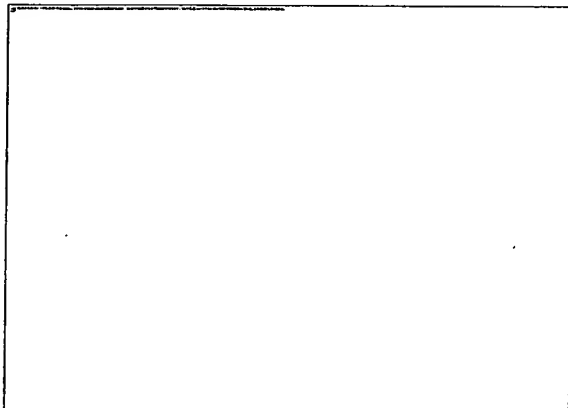
[0008] The technical problem which this invention tends to solve is to offer the porphyrin which is to offer the star type macromolecule based on porphyrins, and serves as a manufacture raw material of the star type macromolecule such based on porphyrins and which has polymerization reaction initiation nature.

[0009]

[Means for Solving the Problem] This invention is (1) general formula (I), in order to solve the above-mentioned technical problem.

[0010]

[Formula 6]

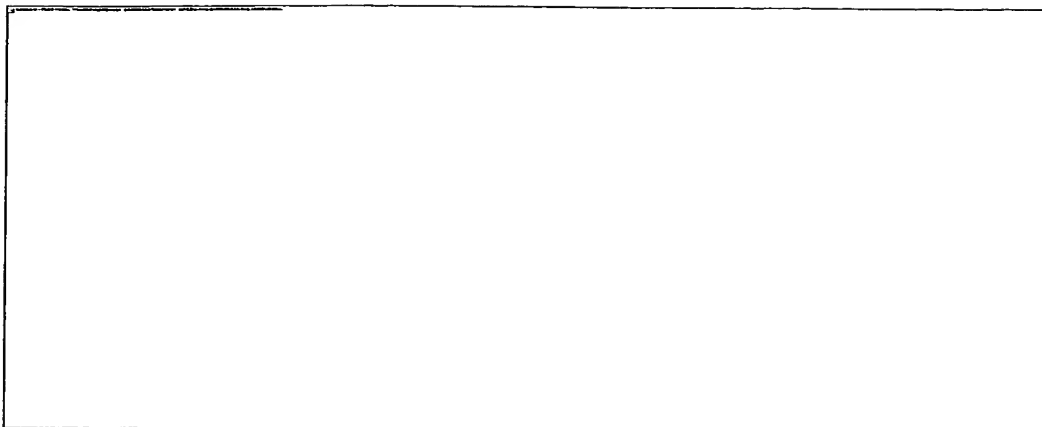


[0011] (n expresses 1 or 2 among a formula, M expresses two hydrogen atoms or transition metals, and a dotted line expresses a no linkage, when M is a hydrogen atom, and when M is transition metals, it expresses coordinate bond.) The iodine methyl group is combined with either like o- of a phenyl ring, m-, and p-. The porphyrin derivative which has the iodine methyl group characterized by what is expressed is offered.

[0012] Moreover, this invention is (2) general formulas (II), in order to solve the above-mentioned technical problem.

[0013]

[Formula 7]

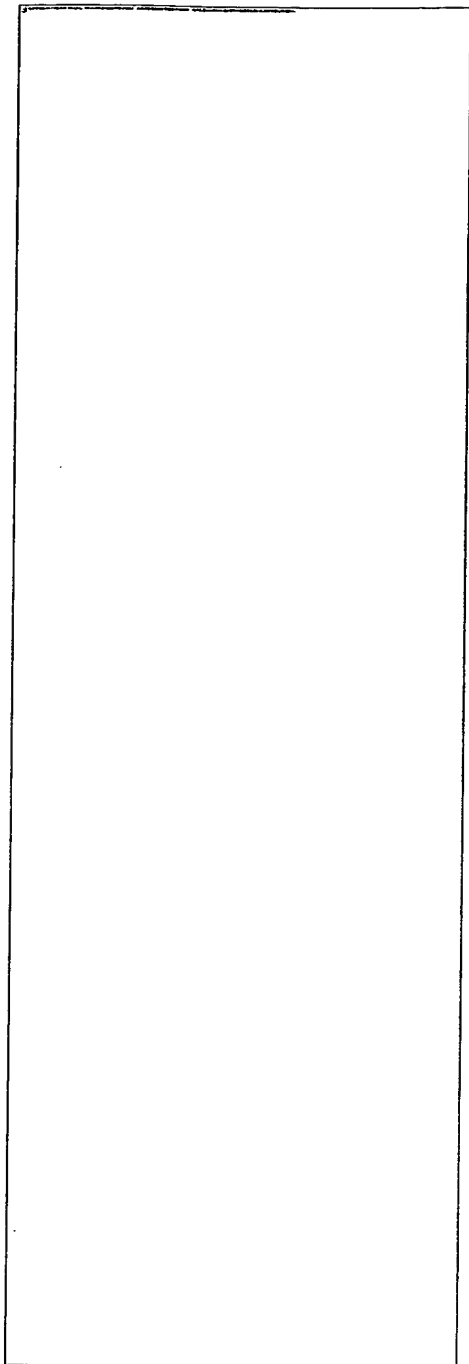


[0014] (R expresses alkyl or an allyl group among a formula, and p is the integer of the range of 3–500, and expresses the number average degree of polymerization of a poly oxazoline arm.) M expresses two hydrogen atoms or transition metals, and a dotted line expresses a no linkage, when M is a hydrogen atom, and when M is transition metals, it expresses coordinate bond. n expresses 1 or 2. n poly oxazoline arms are combined with either like o– of a phenyl ring, m–, and p–. The amphiphilic star type oxazoline polymer based on [ which is characterized by what is expressed ] porphyrins is offered.

[0015] Moreover, this invention is (3) general formulas (III), in order to solve the above-mentioned technical problem.

[0016]

[Formula 8]



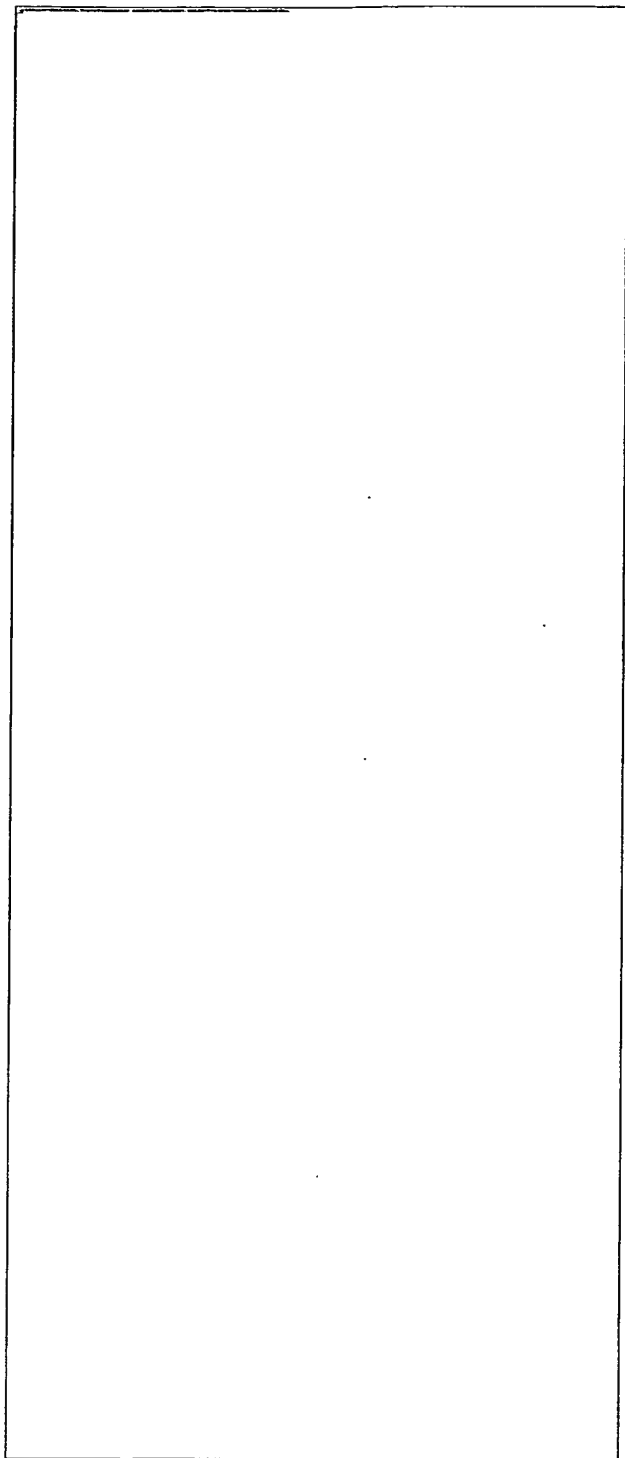
[0017] (Although R1 and R2 express an alkyl group or an allyl group in independent respectively among a formula, p and q are the integers of the range of 5–250 in independent respectively and the number average degree of polymerization of a poly oxazoline segment is expressed, the sum is in the range of 10–500.) M is two hydrogen atoms or transition metals, and a dotted line expresses a no linkage, when M is a hydrogen atom, and when M is transition metals, it expresses coordinate bond.

n expresses 1 or 2. n oxazoline block-copolymer arms are combined with either like o- of a phenyl ring, m-, and p-. The amphiphilic star type oxazoline polymer based on [ which is characterized by what is expressed ] porphyrins is offered.

[0018] Furthermore, this invention is (4) general formulas (IV), in order to solve the above-mentioned technical problem.

[0019]

[Formula 9]



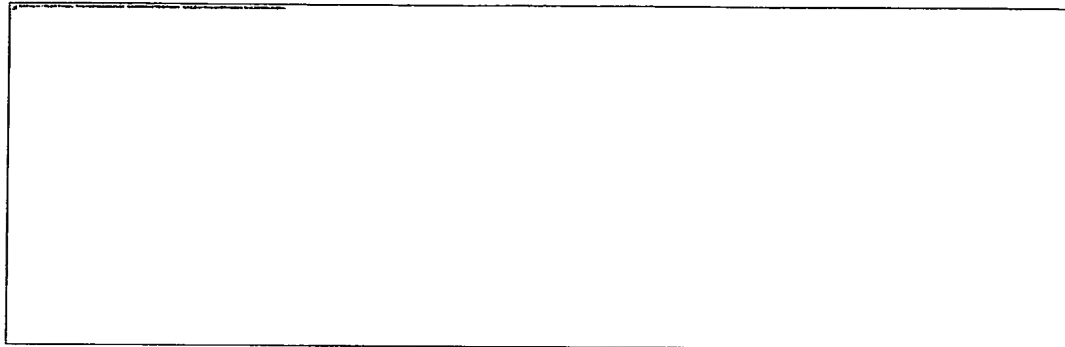
[0020] (R1 and R2 are an alkyl group or an allyl group in independent respectively among a formula, and X is a numeric value to 0.1–0.9, and p is the integer of the range of 3–500, and expresses the number average degree of polymerization of the arm of an oxazoline copolymer.) M expresses two hydrogen atoms or transition

metals, and a dotted line expresses a no linkage, when M is a hydrogen atom, and when M is transition metals, it expresses coordinate bond. n expresses the integer of 1–3. n poly oxazoline copolymer arms are combined with either like o– of a phenyl ring, m–, and p–. The amphiphilic star type oxazoline polymer based on [ which is characterized by what is expressed ] porphyrins is offered.

[0021] Furthermore, this invention is (5) general formulas (V) again, in order to solve the above-mentioned technical problem.

[0022]

[Formula 10]



[0023] (Among a formula, p is the integer of the range of 3–500, and expresses the number average degree of polymerization of the arm of polyethyleneimine.) n expresses 1 or 2. n arms of polyethyleneimine are combined with either like o– of a phenyl ring, m–, and p–. The star type ethyleneimine polymer which is a derivative from the poly oxazoline based on [ which is characterized by what is expressed ] porphyrins is offered.

[0024]

[Embodiment of the Invention] The porphyrin derivative which has the iodine methyl group expressed with the general formula (I) of this invention can be easily manufactured using the approach according to the common use approach for obtaining a porphyrin derivative, or it. For example, a boron trifluoride and diethylether are stirred at little \*\*\*\* and a room temperature for 1 hour into the mixed liquor which mixed the benzaldehyde which has an iodine methyl group in the polar solvent like chloroform, and the pyrrole by the mole ratio of 1 to 1. Next, stirring these, little triethylamine and chloranil are added at once, and it heats all over an oil berth, and is made to flow back for about 1 hour. Reaction mixed liquor is lowered to a room temperature after reaction termination, reduced pressure distilling off is carried out and a solvent is condensed. The methylene chloride of optimum dose is added and filtered in concentration liquid, and solid-state objects are collected. The porphyrin which has the iodine methyl group expressed with the target general formula (I) can be obtained with 35 – 48% of yield by making a solid-state object recrystallize in chloroform/methylene chloride, or carrying out separation purification by using chloroform as a solvent using a silica gel column

chromatography.

[0025] In this approach, the porphyrin compound which the iodine methyl group permuted at least by p- of a phenyl ring can be obtained in a general formula (I) by using p-benzaldehyde as a benzaldehyde which has an iodine methyl group.

moreover -- for example, -- as the benzaldehyde which has an iodine methyl group -- m-iodine methyl benzaldehyde or o-iodine methyl benzaldehyde -- \*\*\*\* -- in a general formula (I), the porphyrins compound with which the iodine methyl group permuted at least m- of a phenyl ring at least by o-, respectively can be obtained by things. Similarly as a benzaldehyde which has an iodine methyl group 2 and 2-JI (iodine methyl) benzaldehyde, By using 2 and 4-JI (iodine methyl) benzaldehyde or 3, and 5-JI (iodine methyl) benzaldehyde a general formula (I) -- setting -- about two o- of a phenyl ring -- o- and p-location -- or the porphyrins compound which the iodine methyl group permuted by two m-locations, respectively can be obtained.

[0026] It is the transition metals of common use, and also in transition metals; the central metal of a porphyrin has zinc, manganese, iron, and desirable cobalt, and zinc and especially its manganese are desirable.

[0027] The porphyrin which has such a central metal dissolves an iodine methyl porphyrin into the polar solvent like chloroform, and adds the methanol saturated solution of the metallic compounds like zinc acetate to the solution. The heating reflux of this mixed liquor is carried out for about 3 hours. The porphyrin metal complex with which the transition metals like zinc were introduced can be obtained after reaction termination by carrying out separation purification of the reaction mixture with a silica gel column chromatography.

[0028] Thus, also in the porphyrin derivative expressed with the general formula (I) obtained, the porphyrin derivative which has one iodine methyl group at least in o-, m-, or p- of one phenyl group is desirable, and especially the porphyrin derivative that has one iodine methyl group at least in p- of one phenyl group is desirable. Moreover, the porphyrin derivative which two iodine methyl groups permuted by one phenyl group is more desirable than the porphyrin derivative which one iodine methyl group permuted by one phenyl group also in the porphyrin derivative expressed with a general formula (I). Moreover, especially the porphyrin derivative that has an iodine methyl group at least in two m- of one phenyl group is desirable also in the porphyrin derivative expressed with the general formula (I) which two iodine methyl groups permuted by one phenyl group.

[0029] The amphiphilic star type oxazoline polymer based on [ which is expressed with the general formula (II) of this invention ] porphyrins can be manufactured according to the following manufacture approaches.

[0030] The porphyrin derivative and polar solvent which have the iodine methyl group expressed with a general formula (I) are added to the flask under the inert gas ambient atmosphere like nitrogen or an argon, it fully stirs in it, and a porphyrin derivative is thoroughly dissolved in it. After adding 2-oxazoline compound more than a 20 time mol to this solution as opposed to one mol of porphyrin derivatives, it



heats with an oil bath, and a reaction is continued, stirring at the temperature of 40 degrees C or more for 10 hours or more. After reaction termination, after applying the temperature of reaction mixed liquor for lowering and the methanol solvent of optimum dose to a room temperature, vacuum concentration of the mixed liquor is carried out. Fill an ether solvent with the solution which dissolved the condensed polymer into the methanol, a polymer is made to reprecipitate, and polymers are collected by attraction filtration. The polymer obtained is put in into the desiccator with which the desiccating agent like P2O5 was placed, and attraction desiccation is carried out with an aspirator for 1 hour or more. Furthermore, the amphiphilic star type oxazoline polymer based on [ which is expressed with the general formula (II) which wore the porphyrin color ] porphyrins can be obtained with 90% or more of yield (let total value of a porphyrin derivative expressed with 2-oxazoline compound and a general formula (I) be a theoretical value) by decompressing with a vacuum pump and making it dry under a vacuum for 24 hours.

[0031] It is the transition metals of common use, and especially, the central metal of a porphyrin has zinc, manganese, iron, and desirable cobalt, and zinc and especially its manganese are desirable.

[0032] What is necessary is just to use the metal-complex-ized ingredient as a porphyrin derivative which has the iodine methyl group expressed with a general formula (I), in order to obtain the amphiphilic star type oxazoline polymer based on [ which has such a central metal ] porphyrins.

[0033] Thus, also in the amphiphilic star type oxazoline polymer based on [ which is expressed with the general formula (II) obtained ] porphyrins, what has one poly oxazoline arm at least in o-, m-, or p- of one phenyl group is desirable, and especially the thing that has one poly oxazoline arm at least in p- of one phenyl group is desirable. Moreover, what two poly oxazoline arms permuted by one phenyl group is more desirable than the porphyrin derivative which one poly oxazoline arm permuted by one phenyl group also in the amphiphilic star type oxazoline polymer based on [ which is expressed with a general formula (II) ] porphyrins. Moreover, especially the thing that has a poly oxazoline arm at least in two m- of one phenyl group is desirable also in the amphiphilic star type oxazoline polymer based on [ which is expressed with the general formula (II) which two poly oxazoline arms permuted by one phenyl group ] porphyrins.

[0034] As a 2-oxazoline compound used in this reaction, it is 2-alkyl like 2-methyl-2-oxazoline, 2-ethyl-2-oxazoline, 2-alpha-methylvinyl-2-oxazoline, and 2-propyl-2-oxazoline, for example. - The 2-allyl compound-2-oxazoline like 2-oxazoline;2-phenyl-2-oxazoline and 2-(4-methylphenyl)-2-oxazoline is mentioned. Moreover, as a compound which can use independently like 2-oxazoline compound, or can use together with 2-oxazoline compound and can be used in this reaction, it is 5 and 6-dihydro-2-methyl, for example. - It is 1, 3, 4-oxazine, 5, and 6-dihydro-2-phenyl. - 1, 3, 1 like 4-oxazine, 3-oxazine compound, etc. are mentioned.

[0035] the polar solvent used in this reaction -- the polar organic solvents of

usually common use -- it is -- \*\*\*\*ing -- an acetonitrile and the cyano group like cyanobenzene -- \*\*\*\*\* -- solvents are desirable and especially phenylacetonitrile is desirable also in these.

[0036] The rate that 2-oxazoline compound serves as the range of 12–2000 mols to one mol of porphyrin derivatives which have an iodine methyl group is desirable, the operating rate of the porphyrin derivative and 2-oxazoline which have the iodine methyl group expressed with a general formula (I) has the more desirable range used as 60–1200, and especially its range used as 100–800 is desirable. Although it is enough just to increase the aforementioned mole ratio in order to obtain the polymer of the amount of macromolecules, 2-oxazoline compound of a maximum of 400 equivalent weight can also be used to one iodine methyl group in 1 molecule of a porphyrin derivative.

[0037] Although 40 degrees C of polymerization reaction temperature are sufficient, it is desirable to set up the optimal temperature conditions with the reaction solvent to be used. For example, when an acetonitrile is used for a solvent, as reaction temperature, the range of 60–80 degrees C is desirable. When phenylacetonitrile is used for a solvent, the range of 80–140 degrees C is desirable in reaction temperature. It is desirable to also double and consider the boiling point of 2-oxazoline compound in setting out of reaction temperature.

[0038] Polymerization reaction time amount changes with the amounts and reaction temperature of 2-oxazoline compound to the porphyrin derivative which has the iodine methyl group expressed with a general formula (I). Reaction temperature is high, and when there are few amounts of 2-oxazoline compound, reaction time is enough in about 10 hours. There are many amounts of 2-oxazoline compound, and in order to obtain the polymer of high polymerization degree, the reaction of long duration is needed. When reaction temperature is 100 degrees C, in order to set to 200 the average degree of polymerization (P) of the arm whose number is one, speaking concretely, it is carrying out reaction time in 48 hours more preferably for 24 hours. That is, in order to all carry out the polymerization of the 2-oxazoline compound of a predetermined charge, it can perform easily by extending reaction time suitably.

[0039] It dissolves in many polar organic solvents easily, and a generation polymer dissolves underwater easily. As nonsolvent with which a generation polymer serves as insolubility, they are diethylether and ether like a tetrahydrofuran. It is desirable to repeat a reprecipitation process 2 or 3 times in purification of the polymer obtained. As a desirable good solvent in a reprecipitation process, it is a methanol, and diethylether as desirable nonsolvent.

[0040] Although iodine atom has combined with the end structure of this generation polymer, it may not necessarily be limited to it, but you may be a chlorine atom or a bromine atom. Furthermore, iodine atom is also convertible for other substituents with a chemical means according to the object.

[0041] The amphiphilic star type oxazoline polymer based on [ which is expressed

with the general formula (III) of this invention ] porphyrins can be manufactured according to the following manufacture approaches.

[0042] The porphyrin derivative and polar solvents which have the iodine methyl group expressed with a general formula (I) are added to the flask under the inert gas ambient atmosphere like nitrogen or an argon, it fully stirs in it, and a porphyrin is thoroughly dissolved in it. After adding 2-oxazoline compound more than a 20 time mol (henceforth the 1st monomer) to this solution as opposed to a porphyrin derivative, it heats with an oil bath, and a reaction is continued, stirring at the temperature of 40 degrees C or more for 10 hours or more. A reaction is continued adding 2-oxazoline compound a check top and more than a 20 time mol (henceforth the 2nd monomer) in a gas chromatography or  $^1\text{H-NMR}$ , and stirring that the 1st monomer was consumed 95% or more at the same temperature or higher temperature for 10 hours or more. After reaction termination, after applying the temperature of reaction mixed liquor for lowering and the methanol solvent of optimum dose to a room temperature, vacuum concentration of the mixed liquor is carried out. Fill an ether solvent with the solution which dissolved the condensed polymer into the methanol, a polymer is made to reprecipitate, and polymers are collected by attraction filtration. The polymer obtained is put in into the desiccator with which the desiccating agent like  $\text{P}_2\text{O}_5$  was placed, and attraction desiccation is carried out with an aspirator for 1 hour or more. Furthermore, thing which you decompress with a vacuum pump and is made to dry under a vacuum for 24 hours, The amphiphilic star type oxazoline polymer based on [ which is expressed with the general formula (III) which wore the porphyrin color ] porphyrins can be obtained with 90% or more of yield (let total value of a porphyrin derivative expressed with the 1st monomer, the 2nd monomer, and a general formula (I) be a theoretical value).

[0043] It is the transition metals of common use, and especially, the central metal of a porphyrin has zinc, manganese, iron, and desirable cobalt, and zinc and especially its manganese are desirable.

[0044] What is necessary is just to use the metal-complex-ized ingredient as a porphyrin derivative which has the iodine methyl group expressed with a general formula (I), in order to obtain the amphiphilic star type oxazoline polymer based on [ which has such a central metal ] porphyrins.

[0045] Thus, general formula obtained (III) Also in the amphiphilic star type oxazoline polymer based on [ which is expressed ] porphyrins, what has one block-copolymer arm of oxazoline at least in o-, m-, or p- of one phenyl group is desirable, and especially the thing that has one block-copolymer arm of oxazoline at least in p- of one phenyl group is desirable. Moreover, general formula (III) Also in the amphiphilic star type oxazoline polymer based on [ which is expressed ] porphyrins, what the block-copolymer arm of two oxazoline permuted by one phenyl group is more desirable than the porphyrin derivative which the block-copolymer arm of one oxazoline permuted by one phenyl group. Moreover, general formula which the block-copolymer arm of two oxazoline permuted by one phenyl group (III) Also in the

amphiphilic star type oxazoline polymer based on [ which is expressed ] porphyrins, especially the thing that has the block-copolymer arm of oxazoline at least in two m- of one phenyl group is desirable.

[0046] In this reaction, an acetonitrile and the solvents of the cyano group content like cyanobenzene of the polar solvent to be used are desirable, and especially its phenylacetonitrile is [ that what is necessary is just the polar organic solvents of common use usually ] desirable.

[0047] The rate which serves as range whose 1st monomer is 20-1000 mols to one mol of porphyrin derivatives which have an iodine methyl group is desirable, the operating rate of the porphyrin derivative and the 1st monomer which have the iodine methyl group expressed with a general formula (I) has the more desirable range used as 60-800, and especially its range used as 100-200 is desirable. The input of the 2nd monomer can also apply to the above-mentioned rate correspondingly. although it comes out enough only by increasing the aforementioned mole ratio in order to obtain the polymer of the amount of macromolecules -- one iodine methyl group in 1 molecule of a porphyrin derivative -- receiving -- the 1st monomer and the 2nd monomer -- in all -- a maximum of 400 equivalent weight can also be used.

[0048] Although 40 degrees C of polymerization reaction temperature are sufficient, it is desirable to set up the optimal temperature conditions with the reaction solvent to be used. For example, when an acetonitrile is used for a solvent, as reaction temperature, the range of 60-80 degrees C is desirable. When phenylacetonitrile is used for a solvent, the range of 80-140 degrees C is desirable in reaction temperature. It is desirable to also double and take into consideration the boiling point of the 1st monomer used for setting out of reaction temperature and the 2nd monomer.

[0049] Polymerization reaction time amount can be finely set up with the amount and reaction temperature of the monomer to the porphyrin derivative which has the iodine methyl group expressed with a general formula (I). Reaction temperature is high, and when there are few amounts of the 1st monomer, the reaction time of the 1st polymerization phase is enough in about 10 hours. Then, the 2nd monomer is added and polymerization time amount can be set up according to the same collimation. There are many amounts of the whole monomer, and in order to obtain the polymer of high polymerization degree, the reaction of long duration is needed. When reaction temperature is 100 degrees C, in order to set to 200 the average degree of polymerization (p+q) of the arm whose number is one, speaking concretely, it is doubling the reaction time of the 1st and 2nd polymerization reactions, and carrying out in 72 hours or more more preferably for 48 hours. That is, in order to all carry out the polymerization of the monomer of a predetermined charge, it can perform easily by extending reaction time suitably.

[0050] It dissolves in many polar organic solvents easily, and a generation polymer dissolves underwater easily. As nonsolvent of a generation polymer, they are

diethylether and ether like a tetrahydrofuran. It is desirable to repeat a reprecipitation process 2 or 3 times in purification of the polymer obtained. As a desirable good solvent in a reprecipitation process, it is a methanol, and diethylether as desirable nonsolvent.

[0051] The living polymerization nature of the oxazoline by the activity halogenated compound is common knowledge. therefore -- manufacture of the block copolymer of the oxazoline which makes an iodine methyl porphyrin an initiator -- duality -- not only a block copolymer but a 3 yuan block copolymer can be manufactured easily. therefore, this approach -- duality -- having been restricted to manufacture of a block copolymer -- it is not -- duality -- it is applicable also to manufacture of the above plural block copolymers.

[0052] Although iodine atom has combined with the end structure of this generation block polymer, it may not necessarily be limited to it, but you may be a chlorine atom or a bromine atom. Furthermore, it becomes possible [ also changing iodine atom into other substituents according to the object, for example a hydroxyl group, with a chemical means ].

[0053] The ingredient with which the chemical structures differ should just be used for the 1st monomer and the 2nd monomer out of 2-oxazoline compound illustrated previously.

[0054] The star type oxazoline polymer based on [ which is expressed with the general formula (IV) of this invention ] porphyrins can be manufactured according to the following manufacture approaches.

[0055] The porphyrin and polar solvents which have the iodine methyl group expressed with a general formula (I) are added to the flask under the inert gas ambient atmosphere like nitrogen or an argon, it fully stirs in it, and a porphyrin is thoroughly dissolved in it. After adding two kinds of 2-oxazoline compounds more than a 20 time mol to this solution as opposed to a porphyrin, it heats with an oil bath, and a reaction is continued, stirring at the temperature of 40 degrees C or more for 10 hours or more. After reaction termination, after applying the temperature of reaction mixed liquor for lowering and the methanol solvent of optimum dose to a room temperature, vacuum concentration of the mixed liquor is carried out. Fill an ether solvent with the solution which dissolved the condensed polymer into the methanol, a polymer is made to reprecipitate, and polymers are collected by attraction filtration. The polymer obtained is put in into the desiccator with which the desiccating agent like P2O5 was placed, and attraction desiccation is carried out with an aspirator for 1 hour or more. Furthermore, the star type oxazoline polymer based on [ which is expressed with the general formula (IV) which wore the porphyrin color ] porphyrins can be obtained with 90% or more of yield (let total value of 2-oxazoline compound and the porphyrin weight of an initiator be a theoretical value) by decompressing with a vacuum pump and making it dry under a vacuum for 24 hours.

[0056] It is the transition metals of common use, and especially, the central metal of

a porphyrin has zinc, manganese, iron, and desirable cobalt, and zinc and especially its manganese are desirable.

[0057] What is necessary is just to use the metal-complex-ized ingredient as a porphyrin derivative which has the iodine methyl group expressed with a general formula (I), in order to obtain the amphiphilic star type oxazoline polymer based on [ which has such a central metal ] porphyrins.

[0058] Thus, also in the amphiphilic star type oxazoline polymer based on [ which is expressed with the general formula (IV) obtained ] porphyrins, what has one copolymer arm of oxazoline at least in o-, m-, or p- of one phenyl group is desirable, and especially the thing that has one copolymer arm of oxazoline at least in p- of one phenyl group is desirable. Moreover, what the copolymer arm of two oxazoline permuted by one phenyl group is more desirable than the porphyrin derivative which the copolymer arm of one oxazoline permuted by one phenyl group also in the amphiphilic star type oxazoline polymer based on [ which is expressed with a general formula (IV) ] porphyrins. Moreover, especially the thing that has the copolymer arm of oxazoline at least in two m- of one phenyl group is desirable also in the amphiphilic star type oxazoline polymer based on [ which is expressed with the general formula (IV) which the copolymer arm of two oxazoline permuted by one phenyl group ] porphyrins.

[0059] In this reaction, an acetonitrile and the solvents of the cyano group content like cyanobenzene of the polar solvent to be used are desirable, and especially its phenylacetonitrile is [ that what is necessary is just the polar organic solvents of common use usually ] desirable.

[0060] The rate that 2-oxazoline compound serves as the range of 12-2000 mols (A) to one mol of porphyrin derivatives which have an iodine methyl group is desirable, the operating rate of the porphyrin derivative and two kinds of 2-oxazoline which have the iodine methyl group expressed with a general formula (I) has the more desirable range used as 60-1200, and especially its range used as 100-800 is desirable. Although it is enough just to increase the aforementioned mole ratio in order to obtain the polymer of the amount of macromolecules, 2-oxazoline compound of a maximum of 400 equivalent weight can also be used to one iodine methyl group in 1 molecule of a porphyrin derivative.

[0061] Although the presentation of the polymer obtained is decided according to the presentation of two kinds of 2-oxazoline compounds, in the mixed stock of three kinds of 2-oxazoline compounds, a ternary polymerization object is given easily. therefore, the copolymer in this process -- duality -- it is applicable not only to a copolymer but manufacture of a ternary polymerization object.

[0062] Although 40 degrees C of polymerization reaction temperature are sufficient, it is desirable to set up the optimal temperature conditions with the reaction solvent to be used. For example, when an acetonitrile is used for a solvent, as reaction temperature, 60 or 80 degrees C are desirable. When phenylacetonitrile is used for a solvent, 80 degrees C or more 140 degrees C or less are desirable in reaction

temperature. It is desirable to also double and consider the boiling point of two kinds of 2-oxazoline compounds in reaction temperature setting out.

[0063] Polymerization reaction time amount can be finely set up with the amount and reaction temperature of two kinds of 2-oxazoline compounds to the porphyrin derivative which has the iodine methyl group expressed with a general formula (I). Reaction temperature is high, and when there are few amounts of 2-oxazoline compound, reaction time is enough in about 10 hours. There are many amounts of 2-oxazoline compound, and in order to obtain the polymer of high polymerization degree, the reaction of long duration is needed. When reaction temperature is 100 degrees C, in order to set to 200 the average degree of polymerization (P) of the arm whose number is one, speaking concretely, it is carrying out reaction time in 48 hours more preferably for 24 hours. That is, in order to all carry out the polymerization of two kinds of 2-oxazoline compounds of a predetermined charge, it can perform easily by extending reaction time suitably.

[0064] It dissolves in many polar organic solvents easily, and a generation polymer dissolves underwater easily. As nonsolvent of a generation polymer, they are diethylether and ether like a tetrahydrofuran. It is desirable to repeat a reprecipitation process 2 or 3 times in purification of the polymer obtained. As a desirable good solvent in a reprecipitation process, it is a methanol, and diethylether as desirable nonsolvent.

[0065] Although iodine atom has combined with the end structure of this generation block polymer, it may not necessarily be limited to it, but you may be a chlorine atom or a bromine atom. Furthermore, it becomes possible [ also changing iodine atom into other substituents according to the object, for example a hydroxyl group, with a chemical means ].

[0066] The star type ethyleneimine polymer based on [ which is expressed with the general formula (V) of this invention ] porphyrins can be manufactured according to the following manufacture approaches.

[0067] A general formula (II) or general formula (III) After dissolving the star type poly oxazoline shown into distilled water, adding 30% of sodium-hydroxide water solution to this and making this mixed liquor stir at 100 degrees C for 3 hours or more, the purple solid-state tintured with the temperature of a reaction solution for lowering and a porphyrin color to the room temperature is deposited. Attraction filtration of the solid-state is carried out, chilled water washes a solid-state, and washing is continued until the penetrant remover becomes neutrality. After making a solid-state recrystallize underwater or in ethanol, the star type ethyleneimine polymer based on [ which is expressed with 90% of high yield by the general formula (V) ] porphyrins can be obtained by carrying out the vacuum drying of the solid-state at 90 degrees C.

[0068] The star type ethyleneimine polymer based on [ which is expressed with the general formula (V) of this invention ] porphyrins can be manufactured by the following another simple manufacture approaches.

[0069] a general formula (II) or general formula (III) the star type poly oxazoline shown -- the inside of distilled water -- dissolving -- it -- a concentrated-hydrochloric-acid solution -- in addition, it is made to flow back for 5 hours or more this actuation -- (II) of a general formula -- or (III) Amide association in the macromolecule chain shown is hydrolyzed easily, and the hydrochloride derivative by which the nitrogen atom was protonated is obtained in the star type macromolecule shown by the general formula (V). The water solution of this hydrochloride derivative is made to stir [ be / it / under / sodium-hydroxide water-solution / 5% of / adding ] for 20 minutes at 60 degrees C. The star type ethyleneimine polymer based on [ which is shown by the general formula (V) ] porphyrins can be obtained by cooling mixed liquor even to a room temperature and depositing a solid-state.

[0070] Thus, also in the star type ethyleneimine polymer based on [ which is expressed with the general formula (V) obtained ] porphyrins, what has one polyethyleneimine arm at least in p- of one phenyl group is desirable. Moreover, what two polyethyleneimine arms permuted by one phenyl group is more desirable than the porphyrin derivative which one polyethyleneimine arm permuted by one phenyl group also in the star type ethyleneimine polymer based on [ which is expressed with a general formula (V) ] porphyrins. Moreover, especially the thing that has a polyethyleneimine arm at least in two m- of one phenyl group is desirable also in the star type ethyleneimine polymer based on [ which is expressed with the general formula (V) which two polyethyleneimine arms permuted by one phenyl group ] porphyrins.

[0071]

[Example] Hereafter, although this invention is further explained to a detail using an example, this invention is not limited to the range of these examples.

[0072] <Example 1> [composition of a tetrapod (p-iodine methylphenyl) porphyrin (code: TIMPP)]

p-iodine methyl benzaldehyde 0.98g, pyrrole 0.28g, and chloroform 400ml were added to the eggplant mold flask with an equipped with a reflux condenser, a three-way cock, and gas bubbling tubing capacity of 1000ml. Bubbling was carried out for 10 minutes by argon gas, stirring this mixed solution by the stirrer. Then, the diethylether solution of 0.02ml of boron tribromide was added, and the mixed solution was stirred at the room temperature for 1 hour. Then, triethylamine 0.23ml and chloranil 0.74g were added, and the mixed liquor was made to flow back for 1 hour. Reaction mixed liquor was lowered to the room temperature after reaction termination, reduced pressure distilling off of the solvent was carried out, and the resultant was condensed. After having added and filtered the methylene chloride of optimum dose in concentration liquid, collecting insoluble solid-state objects and considering as the chloroform solution of the solid-state object, separation purification was carried out using the silica column, evaporation to dryness of the eluate was carried out using the rotary evaporator, and tetrapod (p-iodine methylphenyl) porphyrin (it is hereafter called TIMPP for short.) 0.55g was obtained.



(47% of yield)

[0073] It identified in the structure of TIMPP, <sup>1</sup>H-NMR (nuclear-magnetic-resonance spectrum), UV-Vis (ultraviolet-visible absorption spectrum), Mass (mass) analysis, and elemental analysis.

[0074] <sup>1</sup>H-NMR (the inside of 300MHz and CDCl<sub>3</sub>, 4(CH<sub>3</sub>) Si internal standard object)

delta(ppm):-2.8 (s, 2 H), 4.7 (s, 8 H), 7.7-7.8 (d, 8H), and 8.1- 8.2 (d, 8H) and 8.8 (s, 8 H)

[0075] UV-Vis (inside of CHCl<sub>3</sub>)

lambdamax(nm): 419.2, 515.3, 541.5, 590.3, 648.8 [0076] FAB-Massm/z: 1174, 1175[0077]

Elemental analysis: (measured value) C= 49.02%, H= 2.74%, N= 4.65% (calculated value) C= 49.09%, H= 2.92%, N= 4.77% [0078] <Example 2> [composition of a tetrapod (m and m'-diiodomethyl phenyl) porphyrin (code: OIMPP)]

In the example 1, it replaced with p-iodine methyl benzaldehyde and tetrapod (m and m'-diiodomethyl phenyl) porphyrin (it abbreviates to OIMPP hereafter.) 0.66g was obtained like the example 1 except having used m and m-diiodomethyl benzaldehyde 1.54g. (38% of yield)

[0079] It identified in the structure of OIMPP, <sup>1</sup>H-NMR, UV-Vis, Mass analysis, and elemental analysis.

[0080] <sup>1</sup>H-NMR (the inside of 300MHz and CDCl<sub>3</sub>, 4(CH<sub>3</sub>) Si internal standard object)

delta(ppm):-2.8 (s, 2H), and 4.9 (s, 16H), 7.8-7.9 (t, 4H) 8.2- 8.3 (d, 8H) and 8.8 (s, 8H)

[0081] UV-Vis (inside of CHCl<sub>3</sub>)

lambdamax(nm): 419.4, 515.8, 542.0, 591.1, 648.2 [0082] FAB-Massm/z: 1734, 1735[0083]

Elemental analysis: (measured value) C= 35.89%, H= 2.38%, N= 3.51% (calculated value) C= 36.02%, H= 2.21%, N= 3.23% [0084] <Example 3> [composition of tetrapod (p-iodine methylphenyl) porphyrin zinc (code: TIMPP-Zn)]

In the eggplant mold flask with an equipped with the reflux condenser capacity of 500ml, TIMPP0.25g obtained in the example 1 to chloroform 200ml was dissolved. It flowed back for 2 hours, after adding 30ml of methanol saturated solutions of zinc acetate, stirring flask contents. After cooling reaction mixed liquor to a room temperature, separation purification of the reaction mixed liquor was carried out using the silica gel column chromatography which makes chloroform an eluate, and 0.23g (it abbreviates to TIMPP-Zn hereafter.) of tetrapod (p-iodine methylphenyl) porphyrin zinc was obtained. (86% of yield)

[0085] <Example 4> [composition of star type Pori (methyl oxazoline) (code: TPMO-P) which used TIMPP for the initiator]

After argon gas permuted the interior of a two-lot flask with an equipped with the three-way cock capacity of 50ml, TIMPP0.0352g and phenylacetonitrile 8.0ml

obtained in the example 1 were added, it stirred at the room temperature, and TIMPP was dissolved thoroughly. It was made to react, after adding 2-methyl-2-oxazoline 3.4ml (3.27g) which is equivalent to a mol number 1280 times to TIMPP to this solution using a syringe, stirring at 100 degrees C for 24 hours. After lowering the temperature of reaction mixed liquor to a room temperature and adding methanol 10ml to reaction mixed liquor, vacuum concentration of the mixed liquor was carried out. the residue -- methanol 15ml -- inside -- dissolving -- the solution -- tetrahydrofuran 100ml -- it flowed into inside and the polymer was settled. The polymer obtained by carrying out attraction filtration by the same approach after making a polymer reprecipitate was put into the desiccator with which the phosphorus pentaoxide (P2O5) was placed, and attraction desiccation was carried out with the aspirator for 1 hour. Furthermore, decompressed with the vacuum pump, it was made to dry under a vacuum for 24 hours, and 3.05g (it abbreviates to TPMO-P hereafter.) of amphiphilic star type oxazoline polymers based on porphyrins was obtained. (92.3% of yield)

[0086] The number average molecular weight measured using GPC (gel, osmosis, and chromatography) of the polymer (TPMO-P) obtained in the example 4 was 28000, and molecular weight distribution were 1.56. moreover, the ethylene proton in the polymer arm from the measurement result of <sup>1</sup>H-NMR and a polymerization -- the inside of the body -- when the integral ratio with the PIRORU ring proton of the porphyrin in an alignment was calculated, the average degree of polymerization of each arm was 290. Therefore, the number average molecular weight of the polymer (TPMO-P) obtained in the example 4 searched for from <sup>1</sup>H-NMR was presumed to be 99900. It is the general description in a star type macromolecule that the value of the number average molecular weight by <sup>1</sup>H-NMR far exceeds the number-average-molecular-weight value by GPC.

[0087] <Example 5> [composition of star type Pori (methyl oxazoline-b-phenyl oxazoline) (code: TPMO-b-PO-P) which used TIMPP for the initiator]

After argon gas permuted the interior of a two-lot flask with an equipped with the three-way cock capacity of 50ml, TIMPP 0.0352g and phenylacetonitrile 8.0ml obtained in the example 1 were added, it stirred at the room temperature, and TIMPP was dissolved thoroughly. It was made to react to it, after adding in a syringe 2-methyl-2-oxazoline 1.06ml (1.02g) which is equivalent to a mol number 400 times to TIMPP to this solution, stirring at 100 degrees C for 24 hours. At this event, the invert ratio of 2-methyl-2-oxazoline was 98%. It was made to react, after lowering whenever [ reaction liquid temperature ] to 60 degrees C and adding 2-phenyl-2-oxazoline 0.883g and phenylacetonitrile 4.0ml which is equivalent to a mol number 200 times to TIMPP, stirring at 100 degrees C again for 24 hours. After applying the temperature of reaction mixed liquor to a room temperature for lowering and methanol 10ml, vacuum concentration of the reaction mixed liquor was carried out. the residue -- methanol 15ml -- inside -- dissolving -- this solution -- tetrahydrofuran 100ml -- it flowed into inside and the polymer was settled. A

polymer is made to reprecipitate by the same approach, after attraction filtration, the obtained polymer was put into the desiccator with which P2O5 were placed, and attraction desiccation was carried out with the aspirator for 1 hour. Furthermore, decompressed with the vacuum pump, it was made to dry under a vacuum for 24 hours, and star type Pori (methyl oxazoline-b-phenyl oxazoline) (it abbreviates to TPMO-b-PO-P hereafter.) 1.88g was obtained. (96.9% of yield)

[0088] The number average molecular weight measured using GPC of the block copolymer (TPMO-b-PO-P) obtained in the example 5 was 26000, and molecular weight distribution were 1.47. moreover, an ethylene proton [ in / by  $^1\text{H-NMR}$  / a polymer arm ] and a polymerization -- the inside of the body -- when the integral ratio with the PIRORU ring proton of the porphyrin in an alignment was calculated, the average degree of polymerization of each arm was 142. Furthermore, the mol presentation ratio of the methyl oxazoline residue pair phenyl oxazoline residue by  $^1\text{H-NMR}$  measurement was 68/32. Therefore, the number average molecular weight of the polymer (TPMO-b-PO-P) obtained in the example 5 searched for from  $^1\text{H-NMR}$  was presumed to be 60600.

[0089] <Example 6> [composition of star type Pori (methyl oxazoline-co-phenyl oxazoline) (code: TPMO-co-PO-PZn) which used the TIMPP zinc complex for the initiator]

After argon gas permuted the interior of a two-lot flask with an equipped with the three-way cock capacity of 50ml, TIMPP-Zn0.037g and phenylacetonitrile 8.0ml obtained in the example 3 were added, it stirred at the room temperature, and TIMPP was dissolved thoroughly. It was made to react to it at 100 degrees C, after adding in a syringe 2-phenyl-2-oxazoline 0.883g equivalent to 2-methyl-2-oxazoline 1.06ml (1.02g) which is equivalent to a mol number 400 times to TIMPP-Zn, and a 200 time mol number to this solution, stirring for 24 hours. After applying the temperature of reaction mixed liquor to a room temperature for lowering and methanol 10ml, vacuum concentration of the reaction mixed liquor was carried out. the residue -- methanol 15ml -- it dissolved in inside, the 100ml tetrahydrofuran was filled with the solution, and the polymer was settled. The polymer was made to reprecipitate by the same approach, after attraction filtration, the obtained polymer was put into the desiccator with which P2O5 were placed, and attraction desiccation was carried out with the aspirator for 1 hour. Furthermore, decompressed with the vacuum pump, it was made to dry under a vacuum for 24 hours, and star type Pori (methyl oxazoline-co-phenyl oxazoline) (it abbreviates to TPMO-co-PO-PZn hereafter.) 1.84g was obtained. (94.8% of yield)

[0090] The number average molecular weight measured using GPC of the copolymer (TPMO-co-PO-PZn) obtained in the example 6 was 37000, and molecular weight distribution were 1.61. moreover, an ethylene proton [ in / by  $^1\text{H-NMR}$  / a polymer arm ] and a polymerization -- the inside of the body -- when the integral ratio with the PIRORU ring proton of the porphyrin in an alignment was calculated, the average degree of polymerization of each arm was 140. Furthermore, the mol presentation

ratio of the methyl oxazoline residue pair phenyl oxazoline residue by  $^1\text{H-NMR}$  measurement was 72/28. Therefore, the number average molecular weight of the copolymer (TPMO-co-PO-PZn) obtained in the example 6 searched for from  $^1\text{H-NMR}$  was presumed to be 58100.

[0091] <Example 7> [composition of star type Pori (2-ethyl oxazoline) (code: OPEO-P) which used OIMPP for the initiator]

After argon gas permuted the interior of a two-lot flask with an equipped with the three-way cock capacity of 50ml, OIMPP0.026g and phenylacetonitrile 8.0ml obtained in the example 2 were added, it stirred at the room temperature, and TIMPP was dissolved thoroughly. It was made to react to it at 100 degrees C, after adding in a syringe 2-methyl-2-oxazoline 1.24ml (1.189g) which is equivalent to a mol number 800 times to OIMPP to this solution, stirring for 24 hours. After applying the temperature of reaction mixed liquor to a room temperature for lowering and methanol 10ml, vacuum concentration of the mixed liquor was carried out. the residue -- methanol 15ml -- it dissolved in inside, tetrahydrofuran 100ml was filled with the solution, and the polymer was settled. A polymer is made to reprecipitate by the same approach, after attraction filtration, the obtained polymer was put into the desiccator with which P2O5 were placed, and attraction desiccation was carried out with the aspirator for 1 hour. Furthermore, star type Pori (2-ethyl oxazoline) (it abbreviates to OPEO-P hereafter.) 1.18g was obtained by decompressing with a vacuum pump and making it dry under a vacuum for 24 hours. (97% of yield)

[0092] The number average molecular weight measured using GPC of the polymer (OPEO-P) obtained in the example 7 was 47000, and molecular weight distribution were 1.42. moreover, an ethylene proton [ in / by  $^1\text{H-NMR}$  / a polymer arm ] and a polymerization -- the inside of the body -- when the integral ratio with the PIRORU ring proton of the porphyrin in an alignment was calculated, the average degree of polymerization of each arm was 93. Therefore, the number average molecular weight of the polymer (OPEO-P) obtained in the example 7 searched for from  $^1\text{H-NMR}$  was presumed to be 75500.

[0093] <Example 8> [composition of star type Pori (ethyleneimine) (code: TPEI-P) by hydrolysis of TPMO-P]

TPMO-P1.0g obtained in the example 4, 10ml of distilled water, and 10ml of concentrated hydrochloric acid were added to the flask with an equipped with the reflux cooling pipe capacity of 50ml one by one, it stirred in it at the room temperature, and the polymer was dissolved in it. The mixed liquor was made to flow back with an oil bath for 18 hours. It removed under reduced pressure of a hydrochloric-acid water solution after the reaction, and the solid-state which wore green was obtained. After the methanol washed this solid-state, it dissolved in 10ml of distilled water, and the sodium-hydroxide water solution was dropped at that solution 2%. Checking that a water solution changes from green purple, the sodium-hydroxide water solution was dropped 2% until pH of a water solution was set to 10, and the polymer was settled. Attraction \*\*\*\* of the solid-state was carried out, and

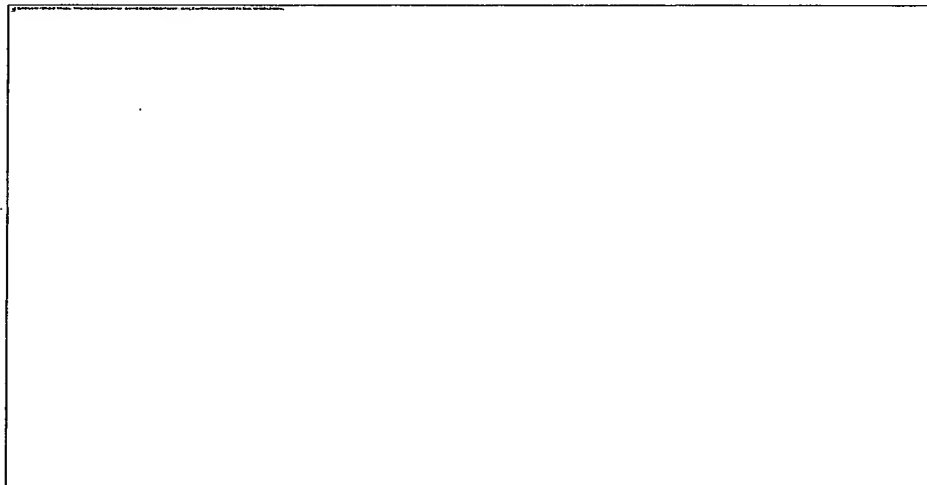
with cooled distilled water, the solid-state was washed until the penetrant remover became neutrality. Furthermore, after making the solid-state recrystallize in ethanol, it was made to dry at 100 degrees C under a vacuum for 24 hours, and star type Pori (ethyleneimine) (it abbreviates to TPEI-P hereafter.) 0.48g was obtained. (94% of yield)

[0094] an ethylene proton [ in / by  $^1\text{H}$ -NMR of the polymer (TPEI-P) obtained in the example 8 / a polymer arm ], and a polymerization -- the inside of the body -- when the integral ratio with the PIRORU ring proton of the porphyrin in an alignment was calculated, the average degree of polymerization of each arm was 287. This was in agreement with the polymerization degree and the basic target of a polymer before hydrolyzing. Therefore, the number average molecular weight of the polymer (TPEI-P) obtained in the example 8 searched for from  $^1\text{H}$ -NMR was presumed to be 50400.

[0095] About the amphiphilic star type oxazoline polymer (TPMO-P) based on [ which was acquired in the <assessment> example 4 ] porphyrins, the solubility over water and various organic solvents and the maximum absorption wavelength measured using UV-Vis about those solvent solutions were measured, and the result was shown in a table 1.

[0096]

[A table 1]



[0097] The amphiphilic star type oxazoline polymer (TPMO-P) based on [ which was acquired in the example 4 ] porphyrins showed very good solubility to water and many organic solvents. usually, [by which in the case of an amphiphilic porphyrin depending for the maximum absorption wavelength to a solvent strongly, and shifting about 5-6nm to a short wavelength side from the inside of an organic solvent underwater is known -- "journal OBU chemical society (J.Chem.Soc.) Faraday transformer AKUSHONZU (Faraday Trans.)" volume [ 93rd ] 3945th page (1997)]. However, in the amphiphilic star type polymer based on [ of this invention ]

porphyrins, the maximum absorption wavelength was the wavelength related almost same in the class of solvent. It has suggested that a porphyrin is thoroughly isolated in a star type polymer basket, and this description is intercepted by the macromolecule arm with a porphyrin frame comrade's big interaction.

[0098]

[Effect of the Invention] Since the amphiphilic stellate oxazoline polymer based on [ which was acquired from the porphyrin derivative which has the iodine methyl group of this invention ] porphyrins becomes useful to the manifestation of the catalyst / optical function of a porphyrin by isolating a porphyrin thoroughly in a star type polymer basket, and intercepting a porphyrin frame comrade's interaction, the various application as an optical functional material, a photo-electric-translation device, and a cancer treatment agent-diagnostic agent is expected.

---

[Translation done.]

---

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-44565

(P2000-44565A)

(43) 公開日 平成12年2月15日 (2000.2.15)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 7 D 487/22		C 0 7 D 487/22	2 H 0 6 8
G 0 3 G 5/06	3 3 0	G 0 3 G 5/06	3 3 0 4 C 0 5 0
// A 6 1 K 31/40	A D U	A 6 1 K 31/40	A D U 4 C 0 8 6

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平10-216585

(22) 出願日 平成10年7月31日 (1998.7.31)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成10年5月12日  
 社団法人高分子学会発行の「高分子学会予稿集47巻2号」に発表

(71) 出願人 000173751

財団法人川村理化学研究所

千葉県佐倉市坂戸631番地

(72) 発明者 金 仁華

東京都豊島区駒込1-14-2-601

(72) 発明者 朴 鐘震

千葉県四街道市めいわ3-23-16

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

Fターム(参考) 2H068 AA12 BA16 BB20 BB50

4C050 PA05

4C086 AA03 CB04 NA13 NA14 ZB26

ZC75

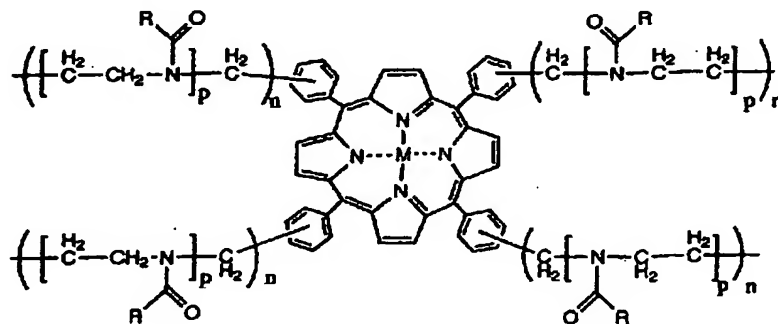
(54) 【発明の名称】 ヨードメチル置換基を有するポルフィリン誘導体及びポルフィリン中心の両親媒性星型オキサゾリン重合体

(57) 【要約】

【課題】 ポルフィリン中心の星型高分子、その原料となる、重合反応開始性を有するポルフィリンを提供すること。

【解決手段】 ヨードメチル基を有するポルフィリン誘導体、ならびに一般式 (I)

【化1】



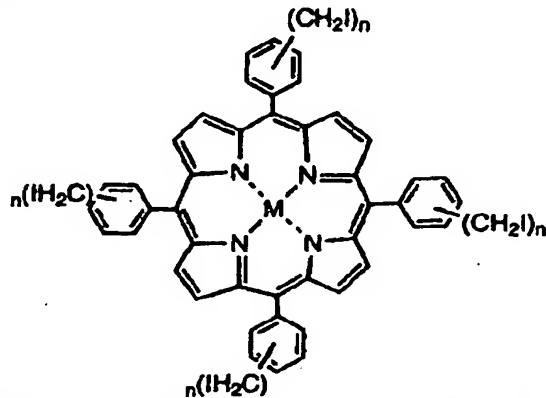
(R ; アルキル、アリル基、p ; 3 ~ 500 の整数、  
 M ; 2 個の水素原子、遷移金属、n ; 1、2) で表わさ

れるポルフィリン中心の両親媒性星型オキサゾリン重合体。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 一般式(I)

## 【化1】



(式中、 $n$ は1又は2を表わし、 $M$ は2ケの水素原子又は遷移金属を表わし、点線は、 $M$ が水素原子のときには

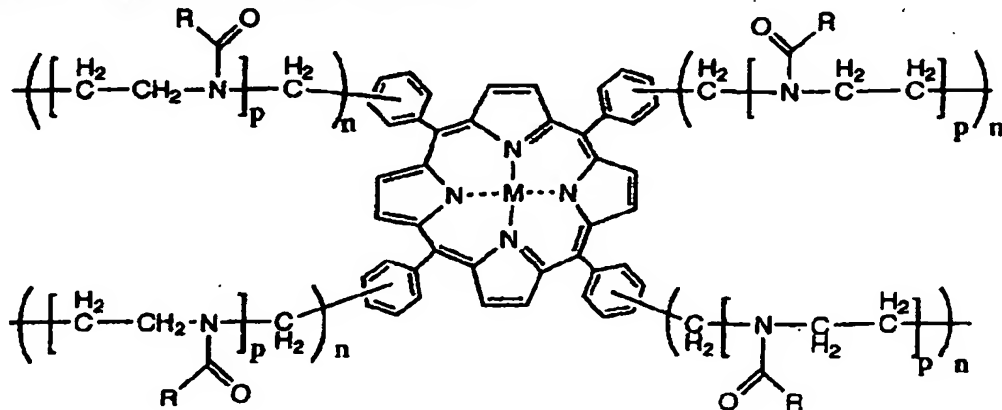
無結合を表わし、 $M$ が遷移金属のときには配位結合を表わす。ヨードメチル基は、フェニル環の $o$ 、 $m$ 及び $p$ 位のいずれかに結合している。)で表わされることを特徴とするヨードメチル基を有するポルフィリン誘導体。

【請求項2】 一般式(I)で表わされる誘導体において、 $n$ が1であり、ヨードメチル基がフェニル環の $p$ 位置に結合している請求項1記載のヨードメチル基を有するポルフィリン誘導体。

【請求項3】 一般式(I)で表わされる誘導体において、 $n$ が2であり、ヨードメチル基がフェニル環の二つの $m$ 位置に結合している請求項1記載のヨードメチル基を有するポルフィリン誘導体。

## 【請求項4】 一般式(II)

## 【化2】



(式中、 $R$ はアルキル又はアリル基を表わし、 $p$ は3～500の範囲の整数であって、ポリオキサソリンアームの数平均重合度を表わす。 $M$ は2ケの水素原子又は遷移金属を表わし、点線は $M$ が水素原子のときには無結合を表わし、 $M$ が遷移金属のときには配位結合を表わす。 $n$ は1又は2を表わす。 $n$ 個のポリオキサソリンアームは、フェニル環の $o$ 、 $m$ 及び $p$ 位のいずれかに結合している。)で表わされることを特徴とするポルフィリン中心の両親媒性星型オキサソリン重合体。

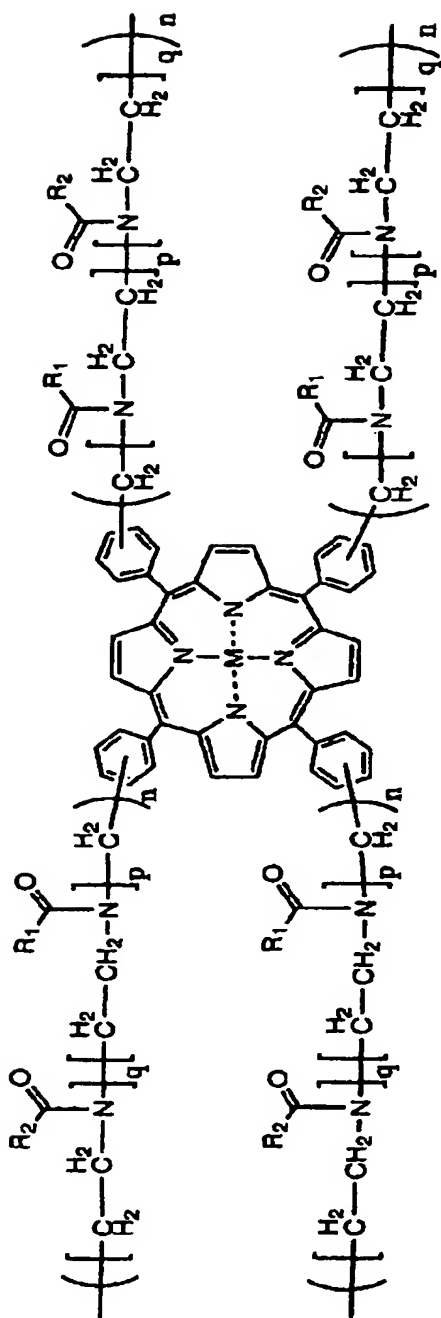
【請求項5】 一般式(II)で表わされる重合体において、 $n$ は1であり、ポリオキサソリンアームがフェニル環の $p$ 位置に結合している請求項4記載のポルフィリン中心の両親媒性星型オキサソリン重合体。

【請求項6】 一般式(II)で表わされる重合体において、 $n$ は2であり、ポリオキサソリンアームがフェニル環の二つの $m$ 位置に結合している請求項4記載の8ケのポルフィリン中心の両親媒性星型オキサソリン重合体。

## 【請求項7】 一般式(III)

## 【化3】





(式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は、各々独立的にアルキル基又はアリル基を表わし、 $p$ 及び $q$ は、各々独立的に5～250の範囲の整数であって、ポリオキサゾリンセグメントの数平均重合度を表わすが、その和は10～500の範囲にある。 $M$ は2ケの水素原子又は遷移金属であり、点線は $M$ が水素原子のときには無結合を表わし、 $M$ が遷移金属のときには配位結合を表わす。 $n$ は1又は2を表わす。 $n$ 個のオキサゾリンブロック共重合体アームはフェニル環の $o$ 、 $m$ 及び $p$ 位のいずれかに結合している。)で表わされることを特徴とするポルフィリン中心の両親媒性星型オキサゾリン重合体。

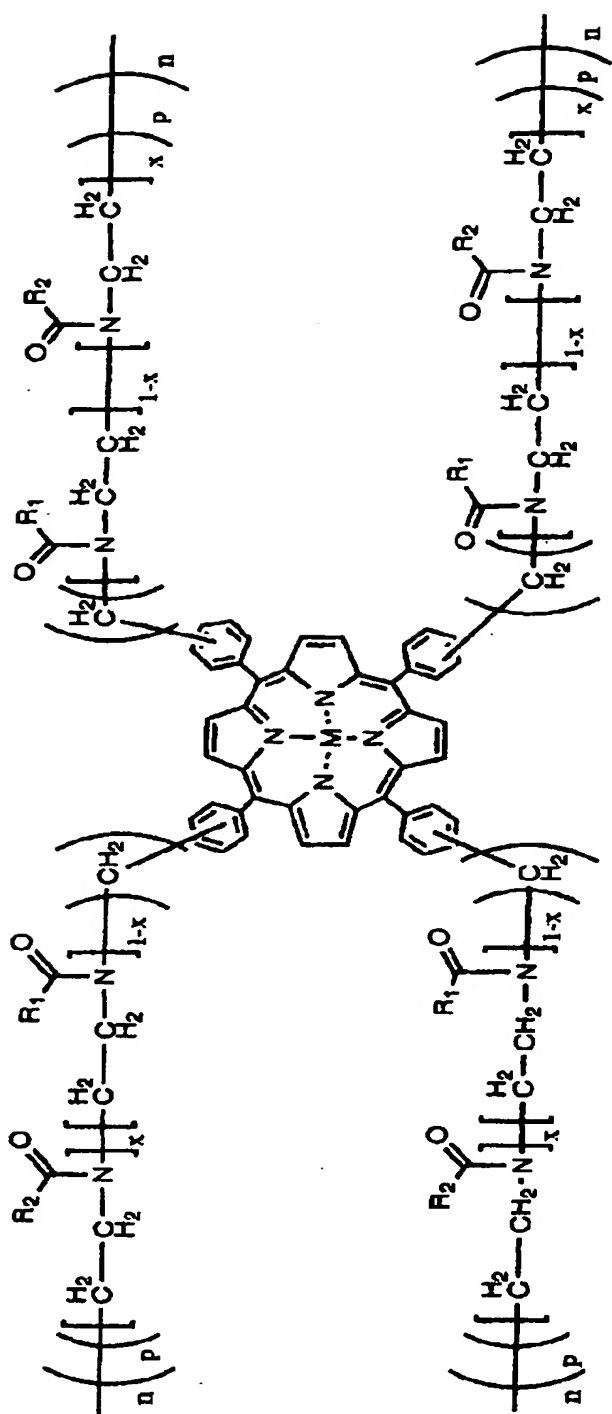
【請求項8】 一般式(III)で表わされる重合体にお

いて、 $n$ が1であり、ポリオキサゾリンブロック共重合体アームがフェニル環の $p$ 位に結合している請求項7記載のポルフィリン中心の両親媒性星型オキサゾリン重合体。

【請求項9】 一般式(III)で表わされる重合体において、 $n$ が2であり、ポリオキサゾリンブロック共重合体アームがフェニル環の二つの $m$ 位に結合している請求項7記載のポルフィリン中心の両親媒性星型オキサゾリン重合体。

【請求項10】 一般式(IV)

【化4】



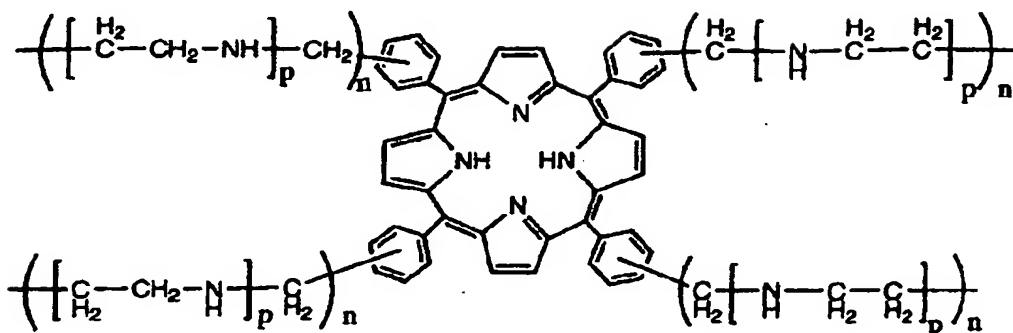
(式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は各々独立的にアルキル基又はアリル基であり、 $x$ は0、1～9までの数値であり、 $p$ は3～500の範囲の整数であって、オキサゾリン共重合体のアームの数平均重合度を表わす。 $M$ は2ケの水素原子又は遷移金属を表わし、点線は $M$ が水素原子のときには無結合を表わし、 $M$ が遷移金属のときには配位結合を表わす。 $n$ は1～3の整数を表わす。 $n$ 個のポリオキサゾリン共重合体アームはフェニル環の $o$ 、 $m$ 及び $p$ 位のいずれかに結合している。)で表わされることを特徴とするポルフィリン中心の両親媒性星型オキサゾリン重合体。

【請求項11】 一般式(IV)で表わされる重合体において、 $n$ が1であり、ポリオキサゾリン共重合体アームがフェニル環の $p$ 位に結合している請求項10記載のポルフィリン中心の両親媒性星型オキサゾリン重合体。

【請求項12】 一般式(IV)で表わされる重合体において、 $n$ が2であり、ポリオキサゾリン共重合体アームがフェニル環の二つの $m$ 位に結合している請求項10記載のポルフィリン中心の両親媒性星型オキサゾリン重合体。

【請求項13】 一般式(V)

【化5】



(式中、 $p$ は3～500の範囲の整数であって、ポリエチレンイミンのアームの数平均重合度を表わす。 $n$ は1又は2を表わす。 $n$ 個のポリエチレンイミンのアームはフェニル環の $o$ 、 $m$ 及び $p$ 位のいずれかに結合している。)で表わされることを特徴とするポルフィリン中心のポリオキサゾリンからの誘導体である星型エチレンイミン重合体。

【請求項14】 一般式(V)で表わされる重合体において、 $n$ が1であり、ポリエチレンイミンアームがフェニル環の $p$ 位に結合している請求項13記載のポルフィリン中心のポリオキサゾリンからの誘導体である星型エチレンイミン重合体。

【請求項15】 一般式(V)で表わされる重合体において、 $n$ が2であり、ポリエチレンイミンアームがフェニル環の二つの $m$ 位に結合している請求項13記載のポルフィリン中心のポリオキサゾリンからの誘導体である星型エチレンイミン重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はヨードメチル基を有するポルフィリン類、それらの重合開始剤としての使用及びポルフィリンを中心とする星型高分子に関するものである。本発明のポルフィリン類は、例えば、ポルフィリン金属錯体がアルカン／アルケンの酸化反応における触媒、光合成における光触媒、光線力学治療(PDT)における癌治療剤、光線力学癌診断薬、MRI造影剤、X線造影剤、光化学ホールバーニング(PHB)における光記録材料、光／電子デバイス分野における素子を構成する材料として有用である。

【0002】

【従来の技術】自然界におけるチトクロミP-450のように、分子量が4万程度の一本の蛋白質分子の三次元構造中に一つのポルフィリン分子が孤立化したポルフィリンが酸化触媒機能を示すことが知られている。一方、自然界における光合成バクテリアの反応中心にも、数万の分子量の蛋白質中にポルフィリンのスペシャルペアが認められ、これらのポルフィリンが光合成反応に寄与していることが知られている。

【0003】大きな蛋白質分子中から解き出されたような低分子ポルフィリンの場合、その触媒機能、光機能を発現させるために、ポルフィリン骨格周辺に様々な置換基を導入することが試みられている。例えば、「ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティー

(J. Am. Chem. Soc.)」第109巻第2659頁(1987年)には、触媒分野では低分子ポルフィリン平面同志の会合を防ぐために、バルキな置換基を導入することが開示されている。また、「ジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリー(J. Org. Chem.)」第59巻第7462頁(1994年)には、医学分野での様々な応用において、ポルフィリンを水中に可溶化させ

るために、ポルフィリン骨格周辺に多くの親水性置換基(ヒドロキシ、糖、カチオン及びアニオン)を導入することが開示されている。さらに、特開平2-45号には、記録材料分野において、低分子ポルフィリンを透明な高分子マトリックス中に単分子分散させることのため、低分子ポルフィリンに高分子マトリックスと相互作用可能な置換基を導入することが知られている。

【0004】ポルフィリン分子同志の溶液中又は固体中での会合は、ポルフィリンの触媒／光機能発現を妨げることが知られている。例えば、医学分野での癌の光線治療においては、ポルフィリン骨格周辺に親水性置換基を単に導入するだけでは、ポルフィリンが水性媒体でもっとも会合しやすくなるという問題の解決には繋がらないことが知られている。また、光ホールバーニング記録材料分野においては、低分子ポルフィリンの分子設計と高分子マトリックスの選定で、両成分の相溶性の低下が解決し難く、透明な高分子マトリックス中にポルフィリンが凝縮することが問題となっている。即ち、低分子置換基をポルフィリン骨格周辺に導入するだけでは、ポルフィリン分子の会合を有効に防ぐことはできなかった。

【0005】ポルフィリンの一分子レベルでの機能を発現させる方法として、「アンゲワンデ・ヘミー(Angewandte Chemie) インターナショナル・エディション(Int. Ed.)」第37巻第1131頁(1998年)又は「ケミカル・コミュニケーションズ(Chem. Commun.)」第2277頁(1997年)には、低分子ポルフィリンをミセル又は両親媒性高分子溶液中に取り込ませる方法がそれぞれ開示されている。また、「マクロモレキュールズ(Macromolecules)」第29巻第6505頁(1996年)には、高分子側鎖にポルフィリンを結合させる方法が開示されている。しかしながら、これらの方法では、ポルフィリン残基間の相互作用が媒体の種類に依存するため、それを防ぐには使用する媒体を特定の媒体に限定しなければならない、という問題点があった。

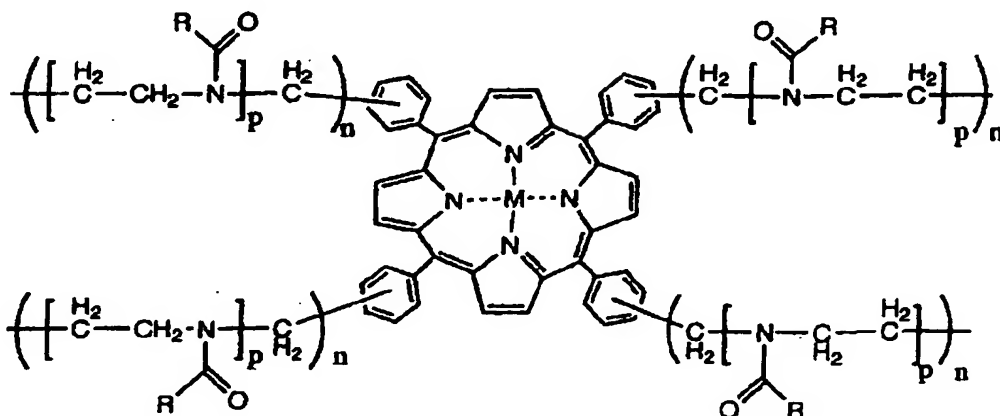
【0006】ポルフィリンの一分子を完全に孤立化させるために、数本の高分子鎖を一分子ポルフィリン周辺に結合させたポルフィリン中心の分岐高分子が知られている。例えば、「ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサエティー(J. Chem. Soc.) ケミカル・コミュニケーションズ(Chem. Commun.)」第391頁(1988年)には、アルミニウム・ポルフィリン錯体を重合開始剤とし、これに他のポルフィリン誘導体をモノマーの成分とし、このモノマーポルフィリン上に、エポキシ化合物を重合させるポルフィリン中心の星型高分子の製造方法が開示されている。しかしながら、この方法では、重合開始剤となるアルミニウム・ポルフィリンを、星型高分子の中心に導入することができないので、それとは別個のポルフィリンをモノマーの成分として用いる必要がある、という問題点があった。また、「ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサエティー(J. Chem. Soc.) ケミカ

ル・コミュニケーションズ (Chem. Commun.)」第1260頁(1993年)には、星型分岐高分子と並んで、ポルフィリンを完璧に孤立させる方法として、ポルフィリン中心の樹木状デンドリマー高分子が開示されている。しかしながら、デンドリマーポルフィリンの合成は多段階で、複雑な単離、精製工程が必要となる、という問題点があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】星型高分子の中心に光／触媒機能を有するポルフィリン分子を固定することは、ポルフィリンの一分子を大きなクラスタ構造に孤立させることに等しい。このように、ポルフィリン分子を孤立化させることにより、ポルフィリンの各種機能を高度に発現させることが可能となることが予想される。また、周辺高分子アームの選定により、ポルフィリン星型高分子の他の媒体中における溶解性又は相溶性(両親媒性)を大きく改善することができ、無毒性の高分子アームの場合には、ポルフィリンの医療への応用、例えば、癌の光線治療剤、特に皮膚癌の光線治療剤としての使用が期待できる。ポルフィリン中心の星型高分子はポルフィリンが関わる酸化触媒、光触媒、光線治療剤、光記録材料、多層膜デバイス材料にも新しい可能性をもたらす。

【0008】本発明が解決しようとする課題は、ポルフィリン中心の星型高分子を提供することにある、また、そのようなポルフィリン中心の星型高分子の製造原料となる、重合反応開始性を有するポルフィリンを提供することにある。



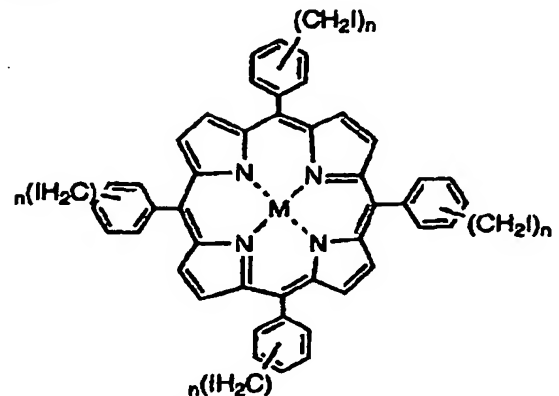
【0014】(式中、Rはアルキル又はアリル基を表わし、pは3～500の範囲の整数であって、ポリオキサゾリンアームの数平均重合度を表わす。Mは2ケの水素原子又は遷移金属を表わし、点線はMが水素原子のときには無結合を表わし、Mが遷移金属のときには配位結合を表わす。nは1又は2を表わす。n個のポリオキサゾリンアームは、フェニル環のo-、m-及びp-位のいずれかに結合している。)で表わされることを特徴とするポルフィリン中心の両親媒性星型オキサゾリン重合体を提供する。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を解決するために、(1)一般式(I)

【0010】

【化6】



【0011】(式中、nは1又は2を表わし、Mは2ケの水素原子又は遷移金属を表わし、点線は、Mが水素原子のときには無結合を表わし、Mが遷移金属のときには配位結合を表わす。ヨードメチル基は、フェニル環のo-、m-及びp-位のいずれかに結合している。)で表わされることを特徴とするヨードメチル基を有するポルフィリン誘導体を提供する。

【0012】また、本発明は上記課題を解決するために、(2)一般式(II)

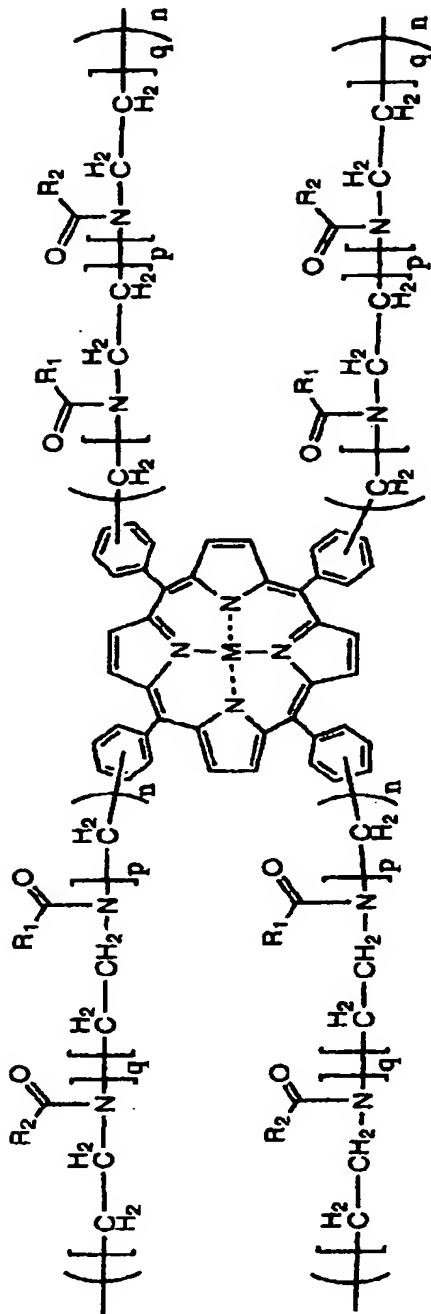
【0013】

【化7】

【0015】また、本発明は上記課題を解決するために、(3)一般式(III)

【0016】

【化8】

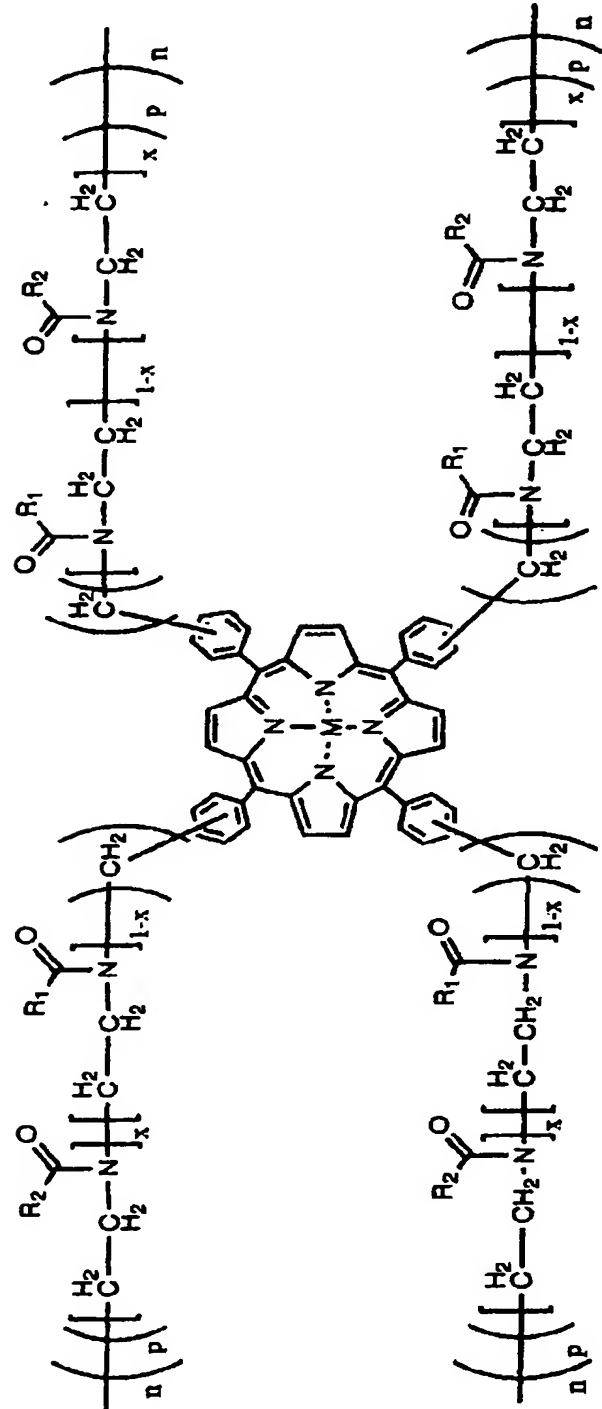


【0017】(式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は、各々独立的にアルキル基又はアリル基を表わし、 $p$ 及び $q$ は、各々独立的に5～250の範囲の整数であって、ポリオキサゾリンセグメントの数平均重合度を表わすが、その和は10～500の範囲にある。 $M$ は2ケの水素原子又は遷移金属であり、点線は $M$ が水素原子のときには無結合を表わし、 $M$ が遷移金属のときには配位結合を表わす。 $n$ は1又は2を表わす。 $n$ 個のオキサゾリンブロック共重合体アームはフェニル環の $o$ 、 $m$ 及び $p$ -位のいずれかに結合している。)で表わされることを特徴とするポルフィリン中心の両親媒性星型オキサゾリン重合体を提供する。

【0018】更に、本発明は上記の課題を解決するために、(4)一般式(IV)

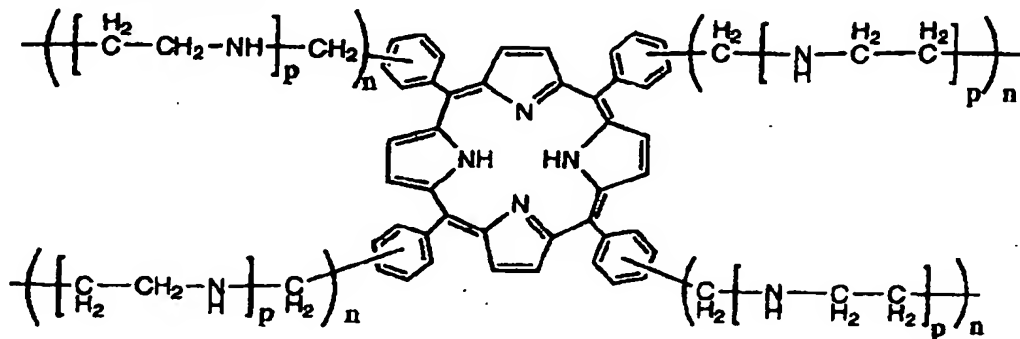
【0019】

【化9】



【0020】(式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は各々独立的にアルキル基又はアリル基であり、 $X$ は0.1～0.9までの数値であり、 $p$ は3～500の範囲の整数であって、オキサゾリン共重合体のアームの数平均重合度を表わす。 $M$ は2ケの水素原子又は遷移金属を表わし、点線は $M$ が水素原子のときには無結合を表わし、 $M$ が遷移金属のとき

には配位結合を表わす。nは1～3の整数を表わす。n個のポリオキサソリン共重合体アームはフェニル環のo-、m-及びp-位のいずれかに結合している。)で表わされることを特徴とするポルフィリン中心の両親媒性星型オキサソリン重合体を提供する。



【0023】(式中、pは3～500の範囲の整数であって、ポリエチレンイミンのアームの数平均重合度を表わす。nは1又は2を表わす。n個のポリエチレンイミンのアームはフェニル環のo-、m-及びp-位のいずれかに結合している。)で表わされることを特徴とするポルフィリン中心のポリオキサソリンからの誘導体である星型エチレンイミン重合体を提供する。

#### 【0024】

【発明の実施の形態】本発明の一般式(I)で表わされるヨードメチル基を有するポルフィリン誘導体は、ポルフィリン誘導体を得るための慣用方法又はそれに準じた方法を用いて容易に製造することができる。例えば、クロロホルムの如き極性溶媒中にヨードメチル基を有するベンズアルデヒドとピロールを1対1のモル比で混合した混合液に、三フッ化ホウ素・ジエチルエーテルを少量加え、室温で1時間攪拌する。次に、これらを攪拌しながら、少量のトリエチルアミンとクロラニルを一度に加えて、オイルバス中で加熱し、1時間ほど還流させる。反応終了後、反応混合液を室温まで降温し、溶媒を減圧留去させて濃縮する。濃縮液に適量の塩化メチレンを加えて、ろ過し、固体物を回収する。固体物をクロロホルム/塩化メチレン中で再結晶させるか、又はクロロホルムを溶剤として、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いて分離精製させることによって、目的とする一般式(I)で表わされるヨードメチル基を有するポルフィリンを35～48%の収率で得ることができる。

【0025】この方法において、ヨードメチル基を有するベンズアルデヒドとして、p-ベンズアルデヒドを用いることにより、一般式(I)において、フェニル環のp-位にヨードメチル基が置換したポルフィリン化合物を得ることができる。また、例えば、ヨードメチル基を有するベンズアルデヒドとして、m-ヨードメチルベンズアルデヒド又はo-ヨードメチルベンズアルデヒドを用ることにより、一般式(I)において、フェニル環のm-位又はo-位にヨードメチル基がそれぞれ置換した

【0021】更にまた、本発明は上記の課題を解決するため、(5)一般式(V)

【0022】

【化10】

ポルフィリン類化合物を得ることができる。同様に、ヨードメチル基を有するベンズアルデヒドとして、2, 2-ジ(ヨードメチル)ベンズアルデヒド、2, 4-ジ(ヨードメチル)ベンズアルデヒド又は3, 5-ジ(ヨードメチル)ベンズアルデヒドを用いることにより、一般式(I)において、フェニル環の二つのo-位に、o-とp-位置に又は二つのm-位置にそれぞれヨードメチル基が置換したポルフィリン類化合物を得ることができる。

【0026】ポルフィリンの中心金属は、慣用の遷移金属類であり、遷移金属の中でも、亜鉛、マンガン、鉄、コバルトが好ましく、亜鉛及びマンガンが特に好ましい。

【0027】そのような中心金属を有するポルフィリンは、例えば、クロロホルムの如き極性溶媒中にヨードメチルポルフィリンを溶解させ、その溶液に酢酸亜鉛の如き金属化合物のメタノール飽和溶液を加える。この混合液を3時間ほど加熱還流させる。反応終了後、反応液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて分離精製することによって、亜鉛の如き遷移金属が導入されたポルフィリン金属錯体を得ることができる。

【0028】このようにして得られる一般式(I)で表わされるポルフィリン誘導体の中でも、1つのフェニル基のo-又はm-又はp-位にヨードメチル基を1個有するポルフィリン誘導体が好ましく、1つのフェニル基のp-位にヨードメチル基を1個有するポルフィリン誘導体が特に好ましい。また、一般式(I)で表わされるポルフィリン誘導体の中でも、1つのフェニル基に1つのヨードメチル基が置換したポルフィリン誘導体よりも、1つのフェニル基に2つのヨードメチル基が置換したポルフィリン誘導体が好ましい。また、1つのフェニル基に2つのヨードメチル基が置換した一般式(I)で表わされるポルフィリン誘導体の中でも、1つのフェニル基の2カ所のm-位にヨードメチル基を有するポルフィリン誘導体が特に好ましい。

【0029】本発明の一般式(II)で表わされるポルフィリン中心の両親媒性星型オキサゾリン重合体は、例えば、以下の製造方法に従って、製造することができる。

【0030】窒素又はアルゴンの如き不活性ガス雰囲気下のフラスコに、一般式(I)で表わされるヨードメチル基を有するポルフィリン誘導体と極性溶媒を加え、十分に攪拌してポルフィリン誘導体を完全に溶解させる。この溶液にポルフィリン誘導体1モルに対して、例えば20倍モル以上の2-オキサゾリン類化合物を加えた後、オイルバスにて加熱し、40℃以上の温度で10時間以上攪拌しながら反応を続ける。反応終了後、反応混合液の温度を室温まで下げ、適量のメタノール溶媒を加えた後、混合液を減圧濃縮する。濃縮した重合体をメタノール中に溶解した溶液をエーテル溶媒に注ぎ、重合体を再沈殿させ、吸引ろ過で重合体を回収する。得られる重合体をP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の如き乾燥剤が置かれたデシケータ中に入れ、アスピレータで一時間以上吸引乾燥させる。さらに、真空ポンプにて減圧し、真空下24時間乾燥させることによって、ポルフィリン色を帯びた一般式(II)で表わされるポルフィリン中心の両親媒性星型オキサゾリン重合体を90%以上の収率(2-オキサゾリン類化合物及び一般式(I)で表わされるポルフィリン誘導体の合計値を理論値とする)で得ることができる。

【0031】ポルフィリンの中心金属は、慣用の遷移金属類であり、中でも、亜鉛、マンガン、鉄、コバルトが好ましく、亜鉛、マンガンが特に好ましい。

【0032】そのような中心金属を有するポルフィリン中心の両親媒性星型オキサゾリン重合体を得るには、一般式(I)で表わされるヨードメチル基を有するポルフィリン誘導体として、金属錯体化した材料を用いればよい。

【0033】このようにして得られる一般式(II)で表わされるポルフィリン中心の両親媒性星型オキサゾリン重合体の中でも、1つのフェニル基のo-又はm-又はp-位にポリオキサゾリンアームを1個有するものが好ましく、1つのフェニル基のp-位にポリオキサゾリンアームを1個有するものが特に好ましい。また、一般式(II)で表わされるポルフィリン中心の両親媒性星型オキサゾリン重合体の中でも、1つのフェニル基に1つのポリオキサゾリンアームが置換したポルフィリン誘導体よりも、1つのフェニル基に2つのポリオキサゾリンアームが置換したものが好ましい。また、1つのフェニル基に2つのポリオキサゾリンアームが置換した一般式

(II)で表わされるポルフィリン中心の両親媒性星型オキサゾリン重合体の中でも、1つのフェニル基の2カ所のm-位にポリオキサゾリンアームを有するものが特に好ましい。

【0034】この反応において用いる2-オキサゾリン類化合物としては、例えば、2-メチル-2-オキサゾリン、2-エチル-2-オキサゾリン、2- $\alpha$ -メチル

ビニル-2-オキサゾリン、2-プロピル-2-オキサゾリンの如き2-アルキル-2-オキサゾリン類；2-フェニル-2-オキサゾリン、2-(4-メチルフェニル)-2-オキサゾリンの如き2-アリル-2-オキサゾリン類、などが挙げられる。また、この反応において、2-オキサゾリン類化合物と同様に単独で用いることができる、あるいは2-オキサゾリン類化合物と併用して用いることができる化合物としては、例えば、5,6-ジヒドロ-2-メチル-1,3,4-オキサジン、5,6-ジヒドロ-2-フェニル-1,3,4-オキサジンの如き1,3-オキサジン類化合物、などが挙げられる。

【0035】この反応において、用いる極性溶媒は、通常慣用の極性の有機溶剤類であればよく、アセトニトリル、シアノベンゼンの如きシアノ基を有する溶剤類が好ましく、これらの中でもフェニルアセトニトリルが特に好ましい。

【0036】一般式(I)で表わされるヨードメチル基を有するポルフィリン誘導体と2-オキサゾリンとの使用割合は、ヨードメチル基を有するポルフィリン誘導体1モルに対して、2-オキサゾリン類化合物が12~2000モルの範囲となる割合が好ましく、60~1200となる範囲がより好ましく、100~800となる範囲が特に好ましい。高分子量の重合体を得るには、前記のモル比を増やすことだけで十分であるが、ポルフィリン誘導体の1分子中のヨードメチル基1つに対して最大400等量の2-オキサゾリン類化合物を用いることもできる。

【0037】重合反応温度は40℃でも良いが、用いる反応溶剤によって、最適な温度条件を設定することが望ましい。例えば、アセトニトリルを溶剤に用いた場合、反応温度としては60~80℃の範囲が好ましい。フェニルアセトニトリルを溶剤に用いた場合は、反応温度を80~140℃の範囲が好ましい。反応温度の設定には、2-オキサゾリン類化合物の沸点も合わせて考えることが望ましい。

【0038】重合反応時間は、一般式(I)で表わされるヨードメチル基を有するポルフィリン誘導体に対する2-オキサゾリン類化合物の量ならびに反応温度によって異なる。反応温度が高く、2-オキサゾリン類化合物の量が少ない場合、反応時間は10時間程度で十分である。2-オキサゾリン類化合物の量が多く、高い重合度の重合体を得るためには、長時間の反応が必要となる。具体的に言えば、反応温度が100℃の場合、一つのアームの平均重合度(P)が200となるには、反応時間を24時間、より好ましくは48時間にすることである。即ち、所定の仕込み量の2-オキサゾリン類化合物を全部重合させるには、反応時間を適当に延ばすことで容易に実行できる。

【0039】生成ポリマーは多くの極性有機溶剤に容易

に溶解し、また、水中でも容易に溶解する。生成ポリマーが不溶性となる非溶剤としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランの如きエーテル類である。得られるポリマーの精製に当たっては、再沈殿過程を2、3回繰り返すことが望ましい。再沈殿過程での好ましい良溶剤としてはメタノールであり、好ましい非溶剤としてはジエチルエーテルである。

【0040】かかる生成ポリマーの末端構造には沃素原子が結合しているが、必ずしもそれに限定されることなく、塩素原子又は臭素原子であってもよい。更に、沃素原子を化学的手段で目的に応じて他の置換基に変換することもできる。

【0041】本発明の一般式(III)で表わされるポルフィリン中心の両親媒性星型オキサゾリン重合体は、例えば、以下の製造方法に従って、製造することができる。

【0042】窒素又はアルゴンの如き不活性ガス雰囲気下のフラスコに、一般式(I)で表わされるヨードメチル基を有するポルフィリン誘導体と極性溶媒類とを加え、十分に攪拌してポルフィリンを完全に溶解させる。この溶液に、ポルフィリン誘導体に対して、例えば、20倍モル以上の2-オキサゾリン類化合物(以下、第1モノマーという。)を加えた後、オイルバスにて加熱し、40℃以上の温度で10時間以上攪拌しながら反応を続ける。第1モノマーが95%以上消費されたことをガスクロマトグラフィ又は<sup>1</sup>H-NMRにて確認の上、20倍モル以上の2-オキサゾリン類化合物(以下、第2モノマーという。)を加え、同一温度又はより高い温度にて10時間以上攪拌しながら、反応を続ける。反応終了後、反応混合液の温度を室温まで下げ、適量のメタノール溶媒を加えた後、混合液を減圧濃縮する。濃縮したポリマーをメタノール中に溶解した溶液をエーテル溶媒に注ぎ、ポリマーを再沈殿させ、吸引ろ過でポリマーを回収する。得られるポリマーをP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の如き乾燥剤が置かれたデシケータ中に入れ、アスピレータで一時間以上吸引乾燥させる。さらに、真空ポンプにて減圧し、真空下24時間乾燥させることによって、ポルフィリン色を帯びた一般式(III)で表わされるポルフィリン中心の両親媒性星型オキサゾリン重合体を90%以上の収率(第1モノマー、第2モノマー及び一般式(I)で表わされるポルフィリン誘導体の合計値を理論値とする)で得ることができる。

【0043】ポルフィリンの中心金属は、慣用の遷移金属類であり、中でも、亜鉛、マンガン、鉄、コバルトが好ましく、亜鉛、マンガンが特に好ましい。

【0044】そのような中心金属を有するポルフィリン中心の両親媒性星型オキサゾリン重合体を得るには、一般式(I)で表わされるヨードメチル基を有するポルフィリン誘導体として、金属錯体化した材料を用いればよい。

【0045】このようにして得られる一般式(III)で表わされるポルフィリン中心の両親媒性星型オキサゾリン重合体の中でも、1つのフェニル基のo-又はm-又はp-位にオキサゾリンのブロックコポリマーアームを1個有するものが好ましく、1つのフェニル基のp-位にオキサゾリンのブロックコポリマーアームを1個有するものが特に好ましい。また、一般式(III)で表わされるポルフィリン中心の両親媒性星型オキサゾリン重合体の中でも、1つのフェニル基に1つのオキサゾリンのブロックコポリマーアームが置換したポルフィリン誘導体よりも、1つのフェニル基に2つのオキサゾリンのブロックコポリマーアームが置換したものが好ましい。また、1つのフェニル基に2つのオキサゾリンのブロックコポリマーアームが置換した一般式(III)で表わされるポルフィリン中心の両親媒性星型オキサゾリン重合体の中でも、1つのフェニル基の2カ所のm-位にオキサゾリンのブロックコポリマーアームを有するものが特に好ましい。

【0046】この反応において、用いる極性溶媒は、通常慣用の極性の有機溶剤類であればよく、アセトニトリル、シアノベンゼンの如きシアノ基含有の溶剤類が好ましく、フェニルアセトニトリルが特に好ましい。

【0047】一般式(I)で表わされるヨードメチル基を有するポルフィリン誘導体と第1モノマーとの使用割合は、ヨードメチル基を有するポルフィリン誘導体1モルに対して、第1モノマーが20~1000モルの範囲となる割合が好ましく、60~800となる範囲がより好ましく、100~200となる範囲が特に好ましい。第2モノマーの投入量も上記の割合に準じることができる。高分子量の重合体を得るには、前記のモル比を増やすことだけで十分であるが、ポルフィリン誘導体の1分子中のヨードメチル基1つに対して第1モノマー及び第2モノマーを合わせて最大400等量を用いることもできる。

【0048】重合反応温度は40℃でも良いが、用いる反応溶剤によって、最適な温度条件を設定することが望ましい。例えば、アセトニトリルを溶剤に用いた場合、反応温度としては60~80℃の範囲が好ましい。フェニルアセトニトリルを溶剤に用いた場合は、反応温度を80~140℃の範囲が望ましい。反応温度の設定には、用いる第1モノマー及び第2モノマーの沸点も合わせて考慮することが望ましい。

【0049】重合反応時間は一般式(I)で表わされるヨードメチル基を有するポルフィリン誘導体に対するモノマーの量及び反応温度によりきめ細かく設定できる。反応温度が高く、第1モノマーの量が少ない場合、第1重合段階の反応時間は10時間程度で十分である。その後、第2モノマーを加えて、同一な照準に合わせて、重合時間を設定できる。モノマー全体の量が多く、高い重合度の重合体を得るためには、長時間の反応が必要とな



る。具体的に言えば、反応温度が100℃の場合、一つのアームの平均重合度(p+q)が200となるには、第1及び第2重合反応の反応時間を合わせて、好ましくは48時間、より好ましくは72時間以上にするのである。即ち、所定の仕込み量のモノマーを全部重合させるには、反応時間を適当に延ばすことで容易に実行できる。

【0050】生成ポリマーは多くの極性有機溶剤に容易に溶解し、また、水中でも容易に溶解する。生成ポリマーの非溶剤としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランの如きエーテル類である。得られるポリマーの精製に当たっては、再沈殿過程を2、3回繰り返すことが望ましい。再沈殿過程での好ましい良溶剤としてはメタノールであり、好ましい非溶剤としてはジエチルエーテルである。

【0051】活性ハロゲン化合物によるオキサゾリンのリビング重合性は周知なことである。従って、ヨードメチルポリフィリンを開始剤とするオキサゾリン類のブロック共重合体の製造には二元ブロック共重合体だけではなく、三元ブロック共重合体も容易に製造できる。従って、本方法は二元ブロック共重合体の製造に限られたことではなく、二元以上の多元ブロック共重合体の製造にも適用できる。

【0052】かかる生成ブロックポリマーの末端構造には沃素原子が結合しているが、必ずしもそれに限定されることではなく、塩素原子又は臭素原子であってもよい。更に、沃素原子を化学的な手段で目的に応じる他の置換基、例えば水酸基に変換するのも可能となる。

【0053】第1モノマー及び第2モノマーは、先に例示した2-オキサゾリン類化合物の中から、化学構造が異なる材料を用いればよい。

【0054】本発明の一般式(IV)で表わされるポリフィリン中心の星型オキサゾリン重合体は、例えば、以下の製造方法に従って、製造することができる。

【0055】窒素又はアルゴンの如き不活性ガス雰囲気下のフラスコに、一般式(I)で表わされるヨードメチル基を有するポリフィリンと極性溶媒類を加え、十分に攪拌してポリフィリンを完全に溶解させる。この溶液にポリフィリンに対して、例えば、20倍モル以上の二種類の2-オキサゾリン類化合物を加えた後、オイルバスにて加熱し、40℃以上の温度で10時間以上攪拌しながら反応を続ける。反応終了後、反応混合液の温度を室温まで下げ、適量のメタノール溶媒を加えた後、混合液を減圧濃縮する。濃縮したポリマーをメタノール中に溶解した溶液をエーテル溶媒に注ぎ、ポリマーを再沈殿させ、吸引ろ過でポリマーを回収する。得られるポリマーをP2O5の如き乾燥剤が置かれたデシケータ中に入れ、アスピレータで一時間以上吸引乾燥させる。さらに、真空ポンプにて減圧し、真空下24時間乾燥させることによって、ポリフィリン色を帯びた一般式(IV)で表わされ

るポリフィリン中心の星型オキサゾリン重合体を90%以上の収率(2-オキサゾリン類化合物及び開始剤のポリフィリン重量の合計値を理論値とする)で得ることができる。

【0056】ポリフィリンの中心金属は、慣用の遷移金属類であり、中でも、亜鉛、マンガン、鉄、コバルトが好ましく、亜鉛、マンガンが特に好ましい。

【0057】そのような中心金属を有するポリフィリン中心の両親媒性星型オキサゾリン重合体を得るには、一般式(I)で表わされるヨードメチル基を有するポリフィリン誘導体として、金属錯体化した材料を用いればよい。

【0058】このようにして得られる一般式(IV)で表わされるポリフィリン中心の両親媒性星型オキサゾリン重合体の中でも、1つのフェニル基のo-又はm-又はp-位にオキサゾリンのコポリマーアームを1個有するものが好ましく、1つのフェニル基のp-位にオキサゾリンのコポリマーアームを1個有するものが特に好ましい。また、一般式(IV)で表わされるポリフィリン中心の両親媒性星型オキサゾリン重合体の中でも、1つのフェニル基に1つのオキサゾリンのコポリマーアームが置換したポリフィリン誘導体よりも、1つのフェニル基に2つのオキサゾリンのコポリマーアームが置換したものが好ましい。また、1つのフェニル基に2つのオキサゾリンのコポリマーアームが置換した一般式(IV)で表わされるポリフィリン中心の両親媒性星型オキサゾリン重合体の中でも、1つのフェニル基の2カ所のm-位にオキサゾリンのコポリマーアームを有するものが特に好ましい。

【0059】この反応において、用いる極性溶媒は、通常慣用の極性の有機溶剤類であればよく、アセトニトリル、シアノベンゼンの如きシアノ基含有の溶剤類が好ましく、フェニルアセトニトリルが特に好ましい。

【0060】一般式(I)で表わされるヨードメチル基を有するポリフィリン誘導体と二種類の2-オキサゾリンとの使用割合は、ヨードメチル基を有するポリフィリン誘導体1モルに対して、2-オキサゾリン類化合物が12~2000モルの範囲(A)となる割合が好ましく、60~1200となる範囲がより好ましく、100~800となる範囲が特に好ましい。高分子量の重合体を得るには、前記のモル比を増やすことだけで十分であるが、ポリフィリン誘導体の1分子中のヨードメチル基1つに対して最大400等量の2-オキサゾリン類化合物を用いることもできる。

【0061】二種類の2-オキサゾリン類化合物の組成に応じて、得られる重合体の組成が決まるが、三種類の2-オキサゾリン類化合物の混合系では、三元共重合体が容易に与えられる。従って、本製法における共重合体は、二元共重合体に限らず、三元共重合体の製造にも適用できる。

【0062】重合反応温度は40℃でも良いが、用いる反応溶剤によって、最適な温度条件を設定することが望ましい。例えば、アセトニトリルを溶剤に用いた場合、反応温度としては60又は80℃が好ましい。フェニルアセトニトリルを溶剤に用いた場合は、反応温度を80℃以上140℃以下が望ましい。反応温度設定には、二種類の2-オキサゾリン類化合物の沸点も合わせて考えることが望ましい。

【0063】重合反応時間は、一般式(I)で表わされるヨードメチル基を有するポルフィリン誘導体に対する二種類の2-オキサゾリン類化合物の量及び反応温度によりきめ細かく設定できる。反応温度が高く、2-オキサゾリン類化合物の量が少ない場合、反応時間は10時間程度で十分である。2-オキサゾリン類化合物の量が多く、高い重合度の重合体を得るためには、長時間の反応が必要となる。具体的に言えば、反応温度が100℃の場合、一つのアームの平均重合度(P)が200となるには、反応時間を24時間、より好ましくは48時間にするのである。即ち、所定の仕込み量の二種類の2-オキサゾリン類化合物を全部重合させるには、反応時間を適当に延ばすことで容易に実行できる。

【0064】生成ポリマーは多くの極性有機溶剤に容易に溶解し、また、水中でも容易に溶解する。生成ポリマーの非溶剤としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランの如きエーテル類である。得られるポリマーの精製に当たっては、再沈殿過程を2、3回繰り返すことが望ましい。再沈殿過程での好ましい良溶剤としてはメタノールであり、好ましい非溶剤としてはジエチルエーテルである。

【0065】かかる生成ブロックポリマーの末端構造には沃素原子が結合しているが、必ずしもそれに限定されることなく、塩素原子又は臭素原子であってもよい。更に、沃素原子を化学的な手段で目的に応じる他の置換基、例えば水酸基に変換するのも可能となる。

【0066】本発明の一般式(V)で表わされるポルフィリン中心の星型エチレンイミン重合体は、例えば、以下の製造方法に従って、製造することができる。

【0067】一般式(II)又は一般式(III)で示される星型ポリオキサゾリンを蒸留水中に溶解し、これに30%の水酸化ナトリウム水溶液を加え、この混合液を100℃で3時間以上攪拌させた後、反応溶液の温度を室温まで下げ、ポルフィリン色を帯びた紫色の固体を析出させる。固体を吸引ろ過し、固体を冷水で洗浄し、その洗浄液が中性になるまで洗浄を続ける。固体を水中又はエタノール中で再結晶させた後、固体を90℃で真空乾燥させることによって、90%の高収率で一般式(V)で表わされるポルフィリン中心の星型エチレンイミン重合体を得ることができる。

【0068】本発明の一般式(V)で表わされるポルフィリン中心の星型エチレンイミン重合体は、以下の別の

簡便な製造方法により、製造することができる。

【0069】一般式(II)又は一般式(III)で示される星型ポリオキサゾリンを蒸留水中に溶解し、それに濃塩酸溶液を加えて、5時間以上還流させる。この操作で、一般式(II)又は(III)で示される高分子鎖中のアミド結合が容易に加水分解され、一般式(V)で示される星型高分子に於いて、窒素原子がプロトン化された塩酸塩誘導体得られる。この塩酸塩誘導体の水溶液に、5%の水酸化ナトリウム水溶液に加え、60℃で20分間攪拌させる。混合液を室温にまで冷却して、固体を析出させることによって、一般式(V)で示されるポルフィリン中心の星型エチレンイミン重合体を得ることができる。

【0070】このようにして得られる一般式(V)で表わされるポルフィリン中心の星型エチレンイミン重合体の中でも、1つのフェニル基のp-位にポリエチレンイミンアームを1個有するものが好ましい。また、一般式(V)で表わされるポルフィリン中心の星型エチレンイミン重合体の中でも、1つのフェニル基に1つのポリエチレンイミンアームが置換したポルフィリン誘導体よりも、1つのフェニル基に2つのポリエチレンイミンアームが置換したものが好ましい。また、1つのフェニル基に2つのポリエチレンイミンアームが置換した一般式(V)で表わされるポルフィリン中心の星型エチレンイミン重合体の中でも、1つのフェニル基の2カ所のm-位にポリエチレンイミンアームを有するものが特に好ましい。

【0071】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例の範囲に限定されるものではない。

【0072】＜実施例1＞[テトラ(p-ヨードメチルフェニル)ポルフィリン(略号:TIMPP)の合成] 還流冷却器、三方コック及びガスバブリング管を備えた容量1000mlの茄子型フラスコに、p-ヨードメチルベンズアルデヒド0.98g、ピロール0.28g及びクロロホルム400mlを加えた。この混合溶液をスターラで攪拌しながら、アルゴンガスで10分間バブリングした。その後、三臭化ホウ素0.02mlのジエチルエーテル溶液を加え、その混合溶液を室温で1時間攪拌した。続いて、トリエチルアミン0.23ml及びクロラニル0.74gを加えて、その混合液を1時間還流させた。反応終了後、反応混合液を室温まで降温し、溶媒を減圧留去させて反応生成物を濃縮した。濃縮液に適量の塩化メチレンを加えて、ろ過し、不溶性固体物を回収し、その固体物のクロロホルム溶液とした後、シリカカラムを用いて分離精製し、その溶離液をロータリエバポレータを用いて蒸発乾固させて、テトラ(p-ヨードメチルフェニル)ポルフィリン(以下、TIMPPと略称する。)0.55gを得た。(収率47%)

【0073】TIMPPの構造は、 $^1\text{H-NMR}$ （核磁気共鳴スペクトル）、 $\text{UV-Vis}$ （紫外-可視吸収スペクトル）、 $\text{Mass}$ （質量）分析、元素分析にて同定した。

【0074】 $^1\text{H-NMR}$ （300MHz、 $\text{CDCl}_3$ ）中、 $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ 内部標準物）  
 $\delta$ （ppm）：-2.8（s, 2 H）、4.7（s, 8 H）、7.7~7.8（d, 8 H）、8.1~8.

元素分析：

（測定値）C=49.02%、H=2.74%、N=4.65%

（計算値）C=49.09%、H=2.92%、N=4.77%

【0078】＜実施例2＞【テトラ（m, m'-ジヨードメチルフェニル）ポルフィリン（略号：OIMPP）の合成】

実施例1において、p-ヨードメチルベンズアルデヒドに代えて、m, m'-ジヨードメチルベンズアルデヒド1.54gを用いた以外は、実施例1と同様にして、テトラ（m, m'-ジヨードメチルフェニル）ポルフィリン（以下、OIMPPと省略する。）0.66gを得た。（収率38%）

【0079】OIMPPの構造は、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $\text{UV-Vis}$ 、 $\text{Mass}$ 分析、元素分析にて同定した。

元素分析：

（測定値）C=35.89%、H=2.38%、N=3.51%

（計算値）C=36.02%、H=2.21%、N=3.23%

【0084】＜実施例3＞【テトラ（p-ヨードメチルフェニル）ポルフィリン亜鉛（略号：TIMPP-Zn）の合成】

還流冷却器を備えた容量500mlの茄子型フラスコ中で、クロロホルム200mlに、実施例1で得たTIMPP 0.25gを溶解させた。フラスコ内容物を攪拌しながら、酢酸亜鉛のメタノール飽和溶液30mlを加えた後、2時間還流した。反応混合液を室温まで冷却した後、反応混合液を、クロロホルムを溶離液とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いて、分離精製して、テトラ（p-ヨードメチルフェニル）ポルフィリン亜鉛（以下、TIMPP-Znと省略する。）0.23gを得た。（収率86%）

【0085】＜実施例4＞【TIMPPを開始剤に用いた星型ポリ（メチルオキサゾリン）（略号：TPMO-P）の合成】

三方コックを備えた容量50mlの二口フラスコの内部をアルゴンガスで置換した後、実施例1で得たTIMPP 0.0352g、フェニルアセトニトリル8.0mlを加え、室温で攪拌して、TIMPPを完全に溶解させた。この溶液に、TIMPPに対して1280倍モル数に相当する2-メチル-2-オキサゾリン3.4ml（3.27g）をシリンジを用いて加えた後、100℃で24時間攪拌しながら反応させた。反応混合液の温度を室温まで下げた後、反応混合液にメタノール10mlを加えた

2（d, 8H）、8.8（s, 8 H）

【0075】 $\text{UV-Vis}$ （ $\text{CHCl}_3$ ）中）

$\lambda_{\text{max}}$ （nm）：419.2、515.3、541.5、590.3、648.8

【0076】 $\text{FAB-Mass}$

$m/z$ ：1174、1175

【0077】

【0080】 $^1\text{H-NMR}$ （300MHz、 $\text{CDCl}_3$ ）中、 $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ 内部標準物）

$\delta$ （ppm）：-2.8（s, 2H）、4.9（s, 16H）、7.8~7.9（t, 4H）、8.2~8.3（d, 8H）、8.8（s, 8H）

【0081】 $\text{UV-Vis}$ （ $\text{CHCl}_3$ ）中）

$\lambda_{\text{max}}$ （nm）：419.4、515.8、542.0、591.1、648.2

【0082】 $\text{FAB-Mass}$

$m/z$ ：1734、1735

【0083】

後、混合液を減圧濃縮した。残留物をメタノール15ml中に溶解し、その溶液をテトラヒドロフラン100ml中に注ぎ、重合体を沈殿させた。同一方法で、重合体を再沈殿させた後、吸引ろ過して得られた重合体を五酸化リン（ $\text{P}_2\text{O}_5$ ）が置かれたデシケータに入れ、1時間アスピレータで吸引乾燥させた。さらに、真空ポンプにて減圧し、真空下24時間乾燥させて、ポルフィリン中心の両親媒性星型オキサゾリン重合体（以下、TPMO-Pと省略する。）3.05gを得た。（収率92.3%）

【0086】実施例4で得た重合体（TPMO-P）のGPC（ゲル・浸透・クロマトグラフィー）を用いて測定した数平均分子量は28000で、分子量分布は1.56であった。また、 $^1\text{H-NMR}$ の測定結果から、重合体アームにおけるエチレンプロトンと重合体中心におけるポルフィリンのピロール環プロトンとの積分比を計算したところ、各アームの平均重合度は290であった。従って、 $^1\text{H-NMR}$ から求めた実施例4で得た重合体（TPMO-P）の数平均分子量は99900と推定された。 $^1\text{H-NMR}$ による数平均分子量の値がGPCによる数平均分子量値を大きく上回るのは、星型高分子における一般特徴である。

【0087】＜実施例5＞【TIMPPを開始剤に用いた星型ポリ（メチルオキサゾリン-b-フェニルオキサゾリン）（略号：TPMO-b-PO-P）の合成】  
 三方コックを備えた容量50mlの二口フラスコの内部を

アルゴンガスで置換した後、実施例1で得たTIMPP 0.0352g、フェニルアセトニトリル8.0mlを加え、室温で攪拌して、TIMPPを完全に溶解させた。この溶液に、TIMPPに対して400倍モル数に相当する2-メチル-2-オキサゾリン1.06ml(1.02g)をシリンジにて加えた後、100℃で24時間攪拌しながら反応させた。この時点で、2-メチル-2-オキサゾリンの転化率は98%であった。反応液温度を60℃に下げた後、TIMPPに対して、200倍モル数に相当する2-フェニル-2-オキサゾリン0.883g及びフェニルアセトニトリル4.0mlを加えた後、再び100℃で24時間攪拌しながら反応させた。反応混合液の温度を室温に下げ、メタノール10mlを加えた後、反応混合液を減圧濃縮した。残留物をメタノール15ml中に溶解し、この溶液をテトラヒドロフラン100ml中に注いで、重合体を沈殿させた。同一方法で、重合体を再沈殿させ、吸引ろ過後、得られた重合体をP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が置かれたデシケータに入れ、1時間アスピレータで吸引乾燥させた。さらに、真空ポンプにて減圧し、真空下24時間乾燥させて、星型ポリ(メチルオキサゾリン-*b*-フェニルオキサゾリン) (以下、TPMO-*b*-PO-Pと省略する。) 1.88gを得た。(収率96.9%)

【0088】実施例5で得たブロック共重合体(TPMO-*b*-PO-P)のGPCを用いて測定した数平均分子量は26000で、分子量分布は1.47であった。また、<sup>1</sup>H-NMRにより、重合体アームにおけるエチレンプロトンと重合体中心におけるポルフィリンのピロル環プロトンとの積分比を計算したところ、各アームの平均重合度は142であった。更に、<sup>1</sup>H-NMR測定によるメチルオキサゾリン残基対フェニルオキサゾリン残基のモル組成比は68/32であった。従って、<sup>1</sup>H-NMRから求めた実施例5で得た重合体(TPMO-*b*-PO-P)の数平均分子量は60600と推定された。

【0089】<実施例6> [TIMPP亜鉛錯体を開始剤に用いた星型ポリ(メチルオキサゾリン-*c*-フェニルオキサゾリン) (略号: TPMO-*c*-PO-PZn) の合成]

三方コックを備えた容量50mlの二口フラスコの内部をアルゴンガスで置換した後、実施例3で得たTIMPP-Zn 0.037g、フェニルアセトニトリル8.0mlを加え、室温で攪拌して、TIMPPを完全に溶解させた。この溶液に、TIMPP-Znに対して400倍モル数に相当する2-メチル-2-オキサゾリン1.06ml(1.02g)及び200倍モル数に相当する2-フェニル-2-オキサゾリン0.883gをシリンジにて加えた後、100℃で、24時間攪拌しながら反応させた。反応混合液の温度を室温に下げ、メタノール10mlを加えた後、反応混合液を減圧濃縮した。残留物をメタ

ノール15ml中に溶解し、その溶液を100mlのテトラヒドロフランに注いで、重合体を沈殿させた。同一方法で、重合体を再沈殿させ、吸引ろ過後、得られた重合体をP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が置かれたデシケータに入れ、1時間アスピレータで吸引乾燥した。さらに、真空ポンプにて減圧し、真空下24時間乾燥させて、星型ポリ(メチルオキサゾリン-*c*-フェニルオキサゾリン) (以下、TPMO-*c*-PO-PZnと省略する。) 1.84gを得た。(収率94.8%)

【0090】実施例6で得た共重合体(TPMO-*c*-PO-PZn)のGPCを用いて測定した数平均分子量は37000で、分子量分布は1.61であった。また、<sup>1</sup>H-NMRにより、重合体アームにおけるエチレンプロトンと重合体中心におけるポルフィリンのピロル環プロトンとの積分比を計算したところ、各アームの平均重合度は140であった。更に、<sup>1</sup>H-NMR測定によるメチルオキサゾリン残基対フェニルオキサゾリン残基のモル組成比は72/28であった。従って、<sup>1</sup>H-NMRから求めた実施例6で得た共重合体(TPMO-*c*-PO-PZn)の数平均分子量は58100と推定された。

【0091】<実施例7> [OIMPPを開始剤に用いた星型ポリ(2-エチルオキサゾリン) (略号: OPEO-P) の合成]

三方コックを備えた容量50mlの二口フラスコの内部をアルゴンガスで置換した後、実施例2で得たOIMPP 0.026g、フェニルアセトニトリル8.0mlを加え、室温で攪拌して、OIMPPを完全に溶解させた。この溶液に、OIMPPに対して800倍モル数に相当する2-メチル-2-オキサゾリン1.24ml(1.189g)をシリンジにて加えてから、100℃で、24時間攪拌しながら反応させた。反応混合液の温度を室温に下げ、メタノール10mlを加えた後、混合液を減圧濃縮した。残留物をメタノール15ml中に溶解し、その溶液をテトラヒドロフラン100mlに注いで、重合体を沈殿させた。同一方法で、重合体を再沈殿させ、吸引ろ過後、得られた重合体をP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が置かれたデシケータに入れ、1時間アスピレータで吸引乾燥させた。さらに、真空ポンプにて減圧し、真空下24時間乾燥させることによって、星型ポリ(2-エチルオキサゾリン) (以下、OPEO-Pと省略する。) 1.18gを得た。(収率97%)

【0092】実施例7で得た重合体(OPEO-P)のGPCを用いて測定した数平均分子量は47000で、分子量分布は1.42であった。また、<sup>1</sup>H-NMRにより、重合体アームにおけるエチレンプロトンと重合体中心におけるポルフィリンのピロル環プロトンとの積分比を計算したところ、各アームの平均重合度は93であった。従って、<sup>1</sup>H-NMRから求めた実施例7で得た重合体(OPEO-P)の数平均分子量は75500と

推定された。

【0093】＜実施例8＞[TPMO-Pの加水分解による星型ポリ(エチレンイミン) (略号: TPEI-P) の合成]

還流冷却管を備えた容量50mlのフラスコに、実施例4で得たTPMO-P 1.0g、蒸留水10ml、濃塩酸10mlを順次加えて、室温で攪拌して、重合体を溶解させた。その混合液をオイルバスにて18時間還流させた。反応後、塩酸水溶液を減圧下に除去し、緑色を帯びた固体を得た。この固体をメタノールで洗浄した後、蒸留水10mlに溶解し、その溶液に2%水酸化ナトリウム水溶液を滴下した。水溶液が緑色から紫色に変化することを確認しながら、水溶液のpHが10となるまで2%水酸化ナトリウム水溶液を滴下して、重合体を沈殿させた。固体を吸引ろ取し、冷却した蒸留水で、洗浄液が中性になるまで固体を洗浄した。更に、その固体をエタノール中で再結晶させた後、真空下、100℃で24時間乾燥させて、星型ポリ(エチレンイミン) (以下、TPEI

-Pと省略する。) 0.48gを得た。(収率94%)

【0094】実施例8で得た重合体(TPEI-P)の<sup>1</sup>H-NMRにより、重合体アームにおけるエチレンプロトンと重合体中心におけるポルフィリンのピロールプロトンとの積分比を計算したところ、各アームの平均重合度は287であった。これは加水分解される前の重合体の重合度と基本的に一致した。従って、<sup>1</sup>H-NMRから求めた実施例8で得た重合体(TPEI-P)の数平均分子量は50400と推定された。

【0095】＜評価＞実施例4で得たポルフィリン中心の両親媒性星型オキサゾリン重合体(TPMO-P)について、水及び各種有機溶媒に対する溶解性、ならびに、それらの溶媒溶液についてUV-Visを用いて測定した最大吸収波長を測定し、その結果を表1に示した。

【0096】

【表1】

溶剤名	溶解性	最大吸収波長 (nm)
水	易溶	420.6
メタノール	易溶	420.4
アセトニトリル	易溶	421.5
アセトン	易溶	419.6
クロロホルム	易溶	419.6
N,N-ジメチルホルムアミド	易溶	419.3
ジメチルスルホキシド	易溶	420.2
酢酸エチル	不溶	
テトラヒドロフラン	不溶	

【0097】実施例4で得たポルフィリン中心の両親媒性星型オキサゾリン重合体(TPMO-P)は、水ならびに多くの有機溶剤に非常に良好な溶解性を示した。通常、両親媒性ポルフィリンの場合、その最大吸収波長は、溶媒に強く依存し、水中では有機溶媒中より5～6nmほど短波長側にシフトすることが知られている[「ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサエティ(J. Chem. Soc.)ファラディ・トランスアクションズ(Faraday Trans.)」第93巻第3945頁(1997年)]。しかしながら、本発明のポルフィリン中心の両親媒性星型重合体では、その最大吸収波長は、溶媒の種類に関わらず、殆ど同一の波長であった。この特徴は、ポルフィリ

ンが星型重合体籠の中に完全に孤立され、ポルフィリン骨格同志の相互作用が大きな高分子アームにより遮断されていることを示唆している。

【0098】

【発明の効果】本発明のヨードメチル基を有するポルフィリン誘導体から得られたポルフィリン中心の両親媒性星型オキサゾリン重合体は、ポルフィリンが星型重合体籠の中に完全に孤立され、ポルフィリン骨格同志の相互作用が遮断されることにより、ポルフィリンの触媒/光機能の発現に有益になるので、光機能材料、光電変換デバイス、癌治療診断用薬剤としての種々の応用が期待される。